Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

179. BAND, 2. HEFT

MIT 11 TEXTABBILDUNGEN

(ABGESCHLOSSEN AM 3. FEBRUAR 1961)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J.F. BERGMANN · MÜNCHEN
1961

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C.W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C.W. Kreidel, und München, J.F. Bergmann, Band 63—127 (1944) München, J.F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann, und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials zur Ermöglichung rascher Veröffentlichung zwanglos in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901; Fernschreibnummer 04-61723
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301; Fernschreibnummer 01-83319

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 179 — **Inhaltsverzeichnis** — Heft 2

Originalabhandlungen

Seite

Hunold, G. A., und B. Schühlein, Die Pyridin-Alkali-Reaktion als Grundlage zur Bestimmung chlorierter aliphatischer Kohlenwasserstoffe. Mit 3 Textabbildungen 81

Salaria, G. B. S., Separations Involving Sulphides. I. Separation of Pentavalent Antimony from Alkaline Earths 91

Kienitz, H., und O. Riedel, Quantitative Bestimmung des ^{14}C-Gehaltes markierter Stoffe in einer geschlossenen Glasapparatur. Mit 2 Textabbildungen 93

Geyer, R., und H. Frank, Eine Glaselektrode zur Indizierung der direkten Kaliumtitration mit Calciumtetraphenyloborat. Mit 3 Textabbildungen 99

Blasius, E., und D. Rexin, Trennung der Platinelemente unter Anwendung von Ionenaustauschern 105

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem Bundesgesundheitsamt Berlin, Inst. für Wasser-, Boden- u. Lufthygiene
Laboratorium für chemische Toxikologie

Die Pyridin-Alkali-Reaktion als Grundlage zur Bestimmung chlorierter aliphatischer Kohlenwasserstoffe

Von
G. A. Hunold und B. Schühlein

Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 8. August 1960)

Wird eine geringe Menge eines chlorierten Kohlenwasserstoffs unter bestimmten Versuchsbedingungen mit einem Gemisch aus Pyridin und Alkali zur Reaktion gebracht, dann tritt in vielen Fällen eine Rotfärbung auf, die unter bestimmten Bedingungen analytisch ausgewertet werden kann. Mit einigen Chlorkohlenwasserstoffen, wie Dichloräthan und Äthylenchlorhydrin, werden Gelbfärbungen erzielt. Fujiwara[9], der zuerst darüber berichtete, hatte die Reaktion vor allem für den qualitativen Nachweis von Chloroform empfohlen. Eine Anzahl weiterer Forscher bemühte sich, diese Farbreaktion, die während der letzten Jahre in der Literatur vielfach als „Fujiwara-Reaktion" in mehreren Modifikationen erwähnt worden ist, quantitativ zu gestalten und für einzelne aliphatische Chlorkohlenwasserstoffe, die als Lösungsmittel Bedeutung haben, als Nachweismethode nutzbar zu machen. In der nachfolgenden Übersicht (Tab. 1) sind einige der im Laufe der letzten Jahrzehnte von verschiedenen Autoren für die „Fujiwara-Reaktion" empfohlenen Versuchsbedingungen aufgeführt, die für den positiven Ausfall der Färbung jeweils maßgebend sein sollen. Aus der Gegenüberstellung ist zu ersehen, daß die einzelnen Methoden in ihren Versuchsbedingungen zum Teil erheblich voneinander abweichen.

Bei der experimentellen Überprüfung dieser Farbreaktion hat sich im Hinblick auf eine allgemeine Anwendung für den *quantitativen* Nachweis verschiedener chlorierter Kohlenwasserstoffe gezeigt, daß die Fujiwara-Methode als Chloroform-Nachweismethode in ihrer „klassischen" Form, bei der 1 ml Probelösung mit einer zum Sieden erhitzten Mischung aus 3 ml 10%iger Natronlauge und 2 ml Pyridin zur Reaktion gebracht werden soll, für den Nachweis und die Bestimmung anderer Chlorkohlenwasserstoffe meist nicht zum Erfolg führt, besonders dann nicht, wenn diese nur in geringer Konzentration vorliegen. Der positive Ausfall der

Tabelle 1

Autor	Nachzuweisender Stoff	Pyridinmenge	Alkali Menge/Konzentration	Reaktionstemperatur	Erhitzungsdauer
Fujiwara[9]	Chloroform	2 ml	3 ml 10%ige NaOH-Lösung	zum Sieden erh.	
Ross[14]	Chloroform Chloralhydrat	~0,5 ml	3—5 ml 17 bis 25%ige NaOH-Lösung	zum Sieden erh.	
Cole[6]	Chloroform	1 ml	2 ml 20%ige NaOH-Lösung	100° C	1 min
Brüning u. Schnetka[3]	Trichloräthylen in Organen und im Urin	1 ml	2 ml 50%ige NaOH-Lösung	70° C	1 min
Daroga u. Pollard[7]	Tetrachlorkohlenstoff u. Chloroform in Luft u. Boden	20 ml	10 ml 20%ige NaOH-Lösung	100° C	5 min
Adams[1]	Chloralhydrat u. Chloroform im Blut	1 ml	3 ml 30%ige NaOH-Lösung	99° C	1 min
Rogers u. Kay[13]	Tetrachlorkohlenstoff in behandelten Getreideerzeugnissen	40 ml dest. Wasser und 0,48 ml 15%ige NaOH-Lösung mit Pyridin zu 100 ml aufgefüllt		70° C	15 min
Truhaut[15]	Trichloräthylen in biologischem Material und in der Luft	5 ml	1 ml äthylalkoholische 1%ige NaOH-Lösung	70° C	3 min
Fabre, Truhaut u. Laham[8]	Tetrachlorkohlenstoff	10 ml	5 ml 20%ige NaOH-Lösung	100° C	3 min
Mills[12]	Trichloressigsäure	Mischung aus technischem Pyridin, Wasser und 30%iger NaOH-Lösung		107° C	
Beljakov[2]	Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform in der Luft	Zu 1 ml Probelösung werden 3 ml Reagenslösung (Gemisch aus 100 T. Pyridin und 28 T. Wasser) und 0,1 ml 0,1 n NaOH-Lösung gegeben		85—87° C	20 min

Reaktion kann in starkem Maße von der Konzentration des Alkalis abhängen, das zur Farbreaktion benötigt wird. Eine Vertiefung der Färbung kann auch erreicht werden, wenn dem Reaktionsgemisch nach dem Erwärmen eine bestimmte Wassermenge zugesetzt wird. Somit spielen die Volumenverhältnisse der wäßrigen Laugen eine besondere Rolle; auch kann die Verwendung wäßriger oder alkoholischer Laugen für den Ausfall der Farbqualität von Bedeutung sein. Weiterhin ist für das Gelingen der Farbreaktion entscheidend, daß das Reaktionsgemisch in nur einer Phase vorliegt, was die Durchführung der Bestimmung vereinfacht und auch präziser gestaltet. Nach BURKE u. SOUTHERN[5] soll dadurch auch die Reproduzierbarkeit der Werte verbessert werden. Schon früher sind von HUNOLD[10] experimentelle Prüfungen vorgenommen worden, um die Versuchsbedingungen zu klären und abzugrenzen, wie sie von den verschiedenen Autoren für die Pyridin-Alkali-Reaktion zum Nachweis von Trichloressigsäure im Urin und von Trichloräthylen in der Raumluft angegeben worden sind. Diese Nachprüfungen bezogen sich auf die für die Farbentwicklung günstigste Reaktionstemperatur und Reaktionszeit sowie auf die Konzentration des Alkalis und den Einfluß der Kohlensäure der Luft auf die Farbstoffbildung. Auch die Beständigkeit des Farbstoffs gegenüber Tageslicht und künstlichem Licht wurde untersucht. BURCHFIELD u. SCHULDT[4], die sich ebenfalls eingehend mit der Fujiwara-Reaktion befaßt haben, kommen zu der Feststellung, daß die Art der gefärbten Verbindung und der stöchiometrische Verlauf der Reaktion unbekannt sind und die Reaktion als empirisch zu betrachten sei.

Bei weiteren Analysenverfahren für die Bestimmung einer Reihe von aliphatischen Chlorkohlenwasserstoffen, die heute als technische Lösungsmittel in vielen gewerblichen Betrieben eine nicht unerhebliche Rolle spielen, handelt es sich um Standardmethoden, die von STRAFFORD, STROUTS u. STUBBINGS* im Auftrage des *Analytical Chemists' Committee of Imperial Chemical Industries Ltd. (I.C.I.)* herausgegeben worden sind. Diese Methoden, die sämtlich auf der Pyridin-Alkali-Reaktion beruhen, haben wir überprüft und berichten im folgenden über die Ergebnisse dieser Untersuchungen.

In diesem Zusammenhang haben wir für Tetrachloräthylen eine Arbeitsvorschrift ausgearbeitet, da ein quantitatives Nachweisverfahren für diesen Stoff bisher nicht bekannt war. — Die von HUNOLD[10] früher angegebene Methode zur Bestimmung von Trichloräthylen in der Luft haben wir überarbeitet. Das Verfahren wurde empfindlicher gestaltet und die Strömungsgeschwindigkeit bei der Absorption der zu prüfenden Luft um das 10fache erhöht.

* „The Determination of Toxic Substances in Air", W. Heffer & Sons Ltd., Cambridge, England, 1956.

Experimentelles

Für den Nachweis von *Tetrachlorkohlenstoff* empfehlen Fabre, Truhaut u. Laham[8] den Zusatz von 5 ml einer 20%igen wäßrigen Natronlauge, während die I.C.I.-Methode mit nur 0,4 ml einer 0,1 n wäßrigen Natronlauge auskommt. Wir erhielten nach der I.C.I.-Methode mit einer Lösung von 0,15 mg Tetrachlorkohlenstoff in 10 ml Pyridin noch eine gut zu messende Rosafärbung, konnten aber nach dem Verfahren von Fabre u. Mitarb. praktisch keine Färbung erzielen. Die experimentelle Überprüfung ergab, daß für den positiven Verlauf der Reaktion neben dem richtigen Verhältnis Alkali/Wasser auch das Vorliegen des Reaktionsgemisches in nur einer Phase ausschlaggebend ist.

Burke u. Southern[5] haben die früher von Jenšovský[11] aufgestellten Behauptungen widerlegt, daß die für die Bestimmung von Tetrachlorkohlenstoff vorgeschlagene „Fujiwara-Reaktion" nicht Tetrachlorkohlenstoff selbst, sondern Chloroform erfaßt, das darin als Verunreinigung enthalten sein soll. Unsere Annahme, daß vielleicht durch die Einwirkung von Alkali auf Tetrachlorkohlenstoff Spaltprodukte entstehen könnten, die diese Färbung hervorrufen, konnte experimentell nicht bestätigt werden.

Die Überprüfung der I.C.I.-Methode für Tetrachlorkohlenstoff wurde mit Luftgemischen vorgenommen, die Tetrachlorkohlenstoff in Mengen von etwa 25—530 ppm enthielten. Nach diesem Verfahren liefern noch 0,04 mg Tetrachlorkohlenstoff eine Färbung, und die günstigsten Versuchsbedingungen sind gegeben bei einem Gehalt der Probelösung von 0,04—0,6 mg Tetrachlorkohlenstoff. Zur Erzielung des Optimums in der Farbentwicklung ist nach den Angaben von Strafford, Strouts u. Stubbings das mit 0,4 ml angegebene Volumen der 0,1 n wäßrigen Natronlauge genau einzuhalten, weil die Ausbildung der Rotfärbung sehr von der hinzugefügten Wassermenge abhängig ist. Chlorwasserstoff und Chlor sollen in Konzentrationen bis zu 100 bzw. 50 ppm die Bestimmung nicht stören.

Bei der Bestimmungsmethode für Tetrachlorkohlenstoff, wie auch bei den noch zu besprechenden I.C.I.-Methoden sind Strömungsgeschwindigkeiten von 45 bzw. 90 l/Std vorgeschrieben. Diese relativ hohen Geschwindigkeiten bedingen, wie eigene Kontrollversuche mit wesentlich niedrigerer Strömungsgeschwindigkeit (2 l/Std) gezeigt haben, offenbar einen Verlust des zu bestimmenden Chlorkohlenwasserstoffs während der Absorption, bieten aber dafür den Vorteil einer schnelleren Durchführung der Analyse. So wurden nach dem I.C.I.-Verfahren vom vorgelegten Tetrachlorkohlenstoff im Mittel aus mehreren Versuchen nur 87% wiedergefunden. Kommt es also darauf an, möglichst genaue Werte zu erhalten, dann ist, sofern dies die betrieblichen Verhältnisse zeitlich

zulassen, eine Strömungsgeschwindigkeit von 2 l/Std zu empfehlen. Darüber hinaus kann die Kühlung der Absorptionsflüssigkeit mit Eis-Kochsalz-Mischung während des Durchleitens des Prüfluftgemisches zur Verbesserung der Absorption beitragen. Die unter diesen Bedingungen durchgeführten Versuche haben Werte ergeben, die im Mittel um 99% lagen. Dem Umstand, daß bei einer höheren Strömungsgeschwindigkeit niedrigere Werte erhalten werden, haben die englischen Autoren insofern Rechnung getragen, als sie bei einigen der I.C.I.-Bestimmungsmethoden empirische Korrekturfaktoren von 1,25 angegeben haben.

Die nach dem I.C.I.-Verfahren untersuchten *Tetrachloräthan*-Luftgemische (Strömungsgeschwindigkeit 45 l/Std) ergaben im Mittel einen Tetrachloräthangehalt von etwa 89%. Bei vergleichenden Prüfungen mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 2 l/Std lagen die Werte im Mittel um 101%. Nach den Untersuchungen von Strafford u. Mitarb. erzeugt Trichloräthylen eine Färbung von gleicher Intensität, während die Farbintensität, die man mit der äquivalenten Menge Chloroform erhält, etwa 5mal stärker ist als die von Tetrachloräthan. Chlorwasserstoff und Chlor sollen die Reaktion nur in Gegenwart von mehr als 400 bzw. 200 ppm stören, während Tetrachlorkohlenstoff die Farbreaktion nur unbedeutend beeinflußt.

Bei den zunächst mit der I.C.I.-Methode nachgeprüften *Chloroform*-Luftgemischen mit einem Chloroformgehalt von 50—180 ppm (Strömungsgeschwindigkeit 45 l/Std) wurden im Mittel 91%, bei Herabsetzung der Strömungsgeschwindigkeit auf 2 l/Std im Mittel 94% wiedergefunden. Die Farbentwicklung kann nach Strafford u. Mitarb. auch hier durch Chlorwasserstoff und Chlor gestört werden, wenn diese Gase in Konzentrationen von mehr als 400 bzw. 200 ppm vorhanden sind. Tetrachlorkohlenstoff beeinflußt unter den angegebenen Versuchsbedingungen die Farbbildung nicht. Tetrachloräthan und Trichloräthylen ergeben nach dieser Methode Rotfärbungen, die in ihrer Intensität nur etwa ein Fünftel derjenigen einer äquivalenten Menge Chloroform entsprechen. Ist Tetrachloräthan in der Prüfluft mit enthalten, so ist die für diesen Stoff angegebene Methode zu wählen. Befindet sich dagegen außer Chloroform noch Trichloräthylen in der Luft, dann kann das für Chloroform beschriebene Verfahren zur Anwendung kommen, weil die Giftwirkung von Chloroform stärker ist als die von Trichloräthylen.

Für *Tetrachloräthylen* (Perchloräthylen) wurde ein Bestimmungsverfahren ausgearbeitet. Bei dieser Modifikation der Pyridin-Alkali-Reaktion muß die für die Farbreaktion benutzte Probelösung mindestens 1 mg Tetrachloräthylen enthalten, damit man noch zu einer gut meßbaren Färbung gelangen kann. Die Methode ist also nicht so empfindlich wie z. B. die für Chloroform oder auch Tetrachloräthan angegebenen

Bestimmungsmethoden. Bei Berücksichtigung des für Tetrachloräthylen gültigen MAK-Wertes von 200 ppm bzw. 1350 mg/m³ könnte das Verfahren jedoch noch Anwendung finden. Bei Analysen von Tetrachloräthylen-Luftgemischen konnten vom vorgelegten Tetrachloräthylen im Mittel 95% wiedergefunden werden.

Das von Hunold[10] beschriebene Verfahren zur Bestimmung von *Trichloräthylen* in der Luft konnte wesentlich empfindlicher gestaltet werden, nachdem erkannt worden war, daß zur Vertiefung der Intensität der Färbung bei der Pyridin-Alkali-Reaktion auch die relative Menge des zugefügten Wassers von Bedeutung ist. Während bisher die Eichkurve einen Meßbereich von 0,05—0,50 mg Trichloräthylen umfaßte, konnte dieser nunmehr auf 0,002—0,025 mg herabgesetzt, also die Reaktionsempfindlichkeit um etwa das 20fache erhöht werden. Die früher vorgeschriebene Strömungsgeschwindigkeit von 1 l/Std wurde im Interesse einer schnelleren Durchführung der Analyse auf 10 l/Std heraufgesetzt. Auf die früher empfohlene Unterkühlung der Absorptionsflüssigkeit mit Eis-Kochsalz-Mischung kann nach unseren neuen Versuchen verzichtet werden. Bei der Analyse von Prüfluftgemischen mit Trichloräthylengehalten von 95—115 ppm wurden unter den neuen Versuchsbedingungen im Mittel 96% der angewandten Mengen wiedergefunden, was in der Praxis der Betriebsluftuntersuchung noch als ausreichend angesehen wird.

Bei der Überprüfung der *Dichloräthan*-Methode schwankten die untersuchten Prüfluftgemische im Dichloräthangehalt von 25—225 ppm. Mit Hilfe der I.C.I.-Methode, bei der eine Strömungsgeschwindigkeit von 90 l/Std vorgeschrieben ist, wurden entgegen der von Strafford u. Mitarb. angegebenen 80% im Mittel um 100% Dichloräthan wiedergefunden. Bei dieser Bestimmungsmethode ist zu beachten, daß die Haltbarkeit der hellgelben, grünstichigen Farblösung nur von kurzer Dauer ist. Schon nach wenigen Minuten tritt eine deutliche Aufhellung der gelben Lösung ein; nach einigen Stunden ist die Lösung farblos. Die Messung muß daher sofort nach der Farbentwicklung vorgenommen werden. Ist Chlor in Konzentrationen über 3 ppm in der Prüfluft enthalten, dann kann die Bestimmung gestört werden.

Die für *Äthylenchlorhydrin* angegebene I.C.I.-Bestimmungsmethode ist in ihrer Durchführung etwas schwieriger als die bisher besprochenen Methoden. Nach diesem Verfahren mit der vorgeschriebenen Strömungsgeschwindigkeit von 90 l/Std wurden im Mittel etwa 92% von dem in der Prüfluft enthaltenen Äthylenchlorhydrin wiedergefunden. Bei Herabsetzung der Strömungsgeschwindigkeit auf 2 l/Std wurde ein Mittelwert von 97% erreicht. Die Beständigkeit der auch hier hellgelben, schwachgrünstichigen Farblösung ist ausreichend, denn erst im Laufe von 24 Std war eine geringe Farbvertiefung festzustellen. Wie bei Dichlor-

äthan, so kann auch bei der Bestimmung von Äthylenchlorhydrin die Farbreaktion durch Chlor gestört werden, wenn es in Mengen von mehr als 3 ppm vorhanden ist (STRAFFORD u. Mitarb.).

Herstellung von Chlorkohlenwasserstoff-Dampf-Luftgemischen

Für die Nachprüfung der im folgenden beschriebenen Bestimmungsmethoden war es erforderlich, Chlorkohlenwasserstoff-Dampf-Luftgemische in der Größenordnung der MAK-Konzentration oder noch darunter zur Verfügung zu haben, deren Gehalt an Chlorkohlenwasserstoff genau bekannt war. Die anfangs versuchte volumetrische Dosierung mit Capillarpipetten und Mikro-Injektionsspritzen führte nicht

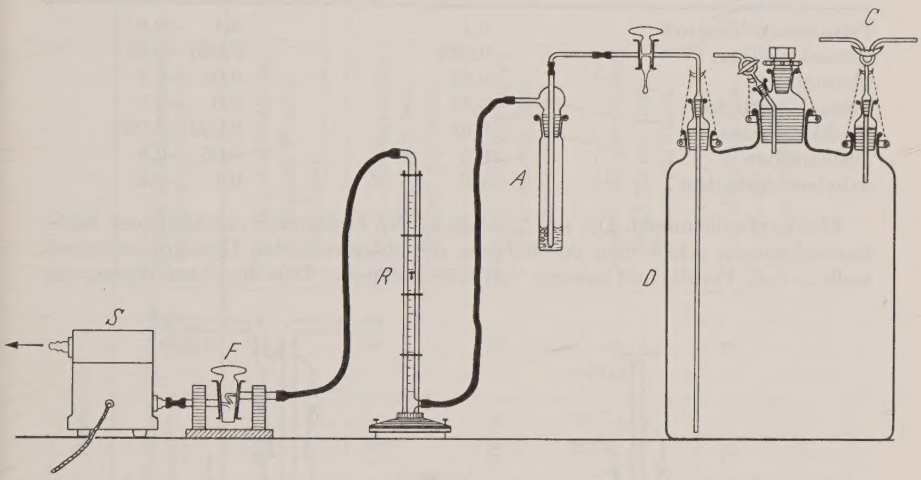

Abb. 1. Dosierapparatur. *S* Saugvorrichtung; *F* Feinregulierhahn; *R* Rotameter; *A* Absorptionsgefäß; *D* Dosiergefäß; *C* Czako-Hahn

zum Ziel, weil Ungenauigkeiten bei der Abmessung und Einbringung in das Dosiergefäß trotz sorgfältigen Arbeitens nicht auszuschließen waren. Die Chlorkohlenwasserstoffe wurden daher in kleinen, aus Glascapillaren selbst gefertigten dünnwandigen, kugelförmigen Ampullen von 6—7 mm ⌀ zur Wägung gebracht. Das Einbringen der Flüssigkeit in die vorher gewogene leere Ampulle gelang leicht, wenn man die Ampulle nur schwach erwärmte, dann die Capillare in die Flüssigkeit hielt und dabei die Glaskugel durch Aufblasen von Luft wieder abkühlte. Nachdem die gewünschte Menge eingesaugt war, wurde die Capillare an der äußeren Spitze rasch verschmolzen und die Ampulle ausgewogen.

Als Dosiergefäße wurden von uns dreifach tubulierte Flaschen (Woulffsche Flaschen) von etwa 22 l Rauminhalt verwendet (Abb. 1). Diese Gefäße, die mit verschiedenen Aufsatzelementen (Normschliff) versehen werden können, lassen sich mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe evakuieren. Die zugeschmolzene und gewogene Ampulle wurde vorsichtig in das Dosiergefäß eingebracht und die Flasche evakuiert. Nach dem Verschließen des Hahnes wurde die Ampulle durch kurzes, kräftiges Schütteln der Flasche zertrümmert. Der sofort freiwerdende Chlorkohlenwasserstoff verdampfte in kurzer Zeit. Nach einer Wartezeit von 1—2 Std wurde, nachdem durch Aufhebung des Vakuums Druckgleichheit mit der äußeren Atmosphäre hergestellt worden war, aus der Flasche ein aliquoter Teil des Dampf-Luftgemisches durch die Absorptionsflüssigkeit gesaugt und nach den in den Arbeitsvorschriften gemachten Angaben untersucht.

Arbeitsvorschriften

Reagentien. *Pyridin*, über Natriumhydroxyd fraktioniert destilliert (vor der Destillation fügt man zu 1000 ml Pyridin 50 ml Äthanol; für die Farbreaktion ist die Fraktion mit dem Siedebereich von 114—116° C zu verwenden); *Pyridin, wäßrig* (120 ml dest. Wasser werden in einem 1000 ml-Meßkolben mit dest. Pyridin vermischt und bis zur Marke aufgefüllt).

Tabelle 2

Chlorkohlenwasserstoff	Chlorkohlenwasserstoffgehalt von 1 ml Eichkurvenlösung in mg	Meßbereich mg
Tetrachlorkohlenstoff	0,1	0,1 —0,6
Tetrachloräthan	0,025	0,025—0,25
Chloroform	0,01	0,01 —0,1
Tetrachloräthylen	0,65	0,6 —6,5
Trichloräthylen	0,02	0,002—0,025
Dichloräthan	0,5	0,05 —0,6
Äthylenchlorhydrin	1,0	0,1 —1,2

Eichkurvenlösungen. Die zur Aufstellung der Eichkurven erforderlichen Eichkurvenlösungen erhält man durch Lösen der entsprechenden Chlorkohlenwasserstoffe in dest. Pyridin und weiteres Verdünnen aliquoter Teile der Stammlösung mit

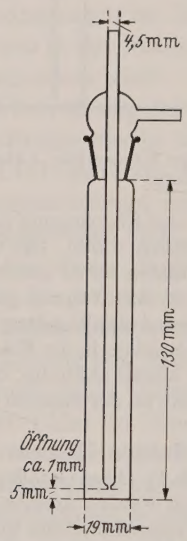

Abb. 2. Absorptionsgefäß

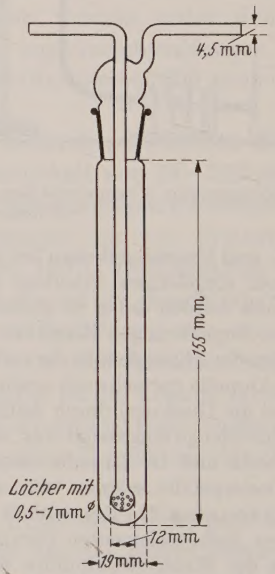

Abb. 3. Absorptionsgefäß

Pyridin. Hierbei ist zu beachten, daß die Stammlösungen von *Dichloräthan* und *Äthylenchlorhydrin* mit *wäßrigem* Pyridin verdünnt werden. Aus der Tab. 2 sind die Chlorkohlenwasserstoffgehalte der Eichkurvenlösungen zu ersehen sowie die Meßbereiche, in denen die Eichkurven praktisch linear verlaufen. Die Farbreaktion wird unter den gleichen Bedingungen durchgeführt, wie sie in den nachstehend angegebenen Arbeitsvorschriften für den jeweiligen Stoff festgelegt sind.

Tabelle 3

Chlorkohlenwasserstoff	Absorptionsflüssigkeit ml	Alkalireagens Menge und Konzentration	Wasserbadtemperatur °C	Erhitzungsdauer min	Weitere Behandlung nach beendeter Farbreaktion	Wartezeit bis zur Messung min	Filter*
Tetrachlorkohlenstoff	10	0,4 ml 0,1 n NaOH-Lösung	100	15	Vor dem Abkühlen mit 5 ml dest. Wasser versetzen	keine	S 49
Tetrachloräthan	10	2 ml 0,02 n NaOH-Lösung	100	5	In grad. Mischzylinder zu 15 ml mit dest. Wasser auffüllen	10	S 49
Chloroform	10	2 ml 0,02 n NaOH-Lösung	100	5	In grad. Mischzylinder zu 15 ml mit dest. Wasser auffüllen	10	S 49
Tetrachloräthylen	10	0,8 ml 0,1%ige NaOH-Lösung	70	3	In grad. Mischzylinder zu 13 ml mit dest. Wasser auffüllen	keine	S 53
Trichloräthylen	5	1 ml 1%ige äthylalkohol. KOH-Lösung	70	3	1 min abkühlen, danach mit 1 ml dest. Wasser versetzen	5 min; danach zu 10 ml mit Äthylalkohol auffüllen	S 53

* Bei Benutzung des Elektrophotometers ELKO II.

Probenahme. Enthält die zu untersuchende Luft *Tetrachlorkohlenstoff, Tetrachloräthan, Chloroform, Tetrachloräthylen* oder *Trichloräthylen*, dann leitet man die Prüfluft durch 10 ml dest. Pyridin, das sich in einem Absorptionsgefäß von der Konstruktion eines Impingers (Jenaer Glas) befindet (Abb. 2). Die Strömungsgeschwindigkeit soll dabei 45 l/Std für Tetrachlorkohlenstoff, Tetrachloräthan und Chloroform und 10 l/Std für die Stoffe Tetrachloräthylen und Trichloräthylen betragen. Ist dagegen *Dichloräthan* oder *Äthylenchlorhydrin* zu bestimmen, dann muß die Absorption folgendermaßen vorgenommen werden: Die Prüfluft wird zuerst durch ein mit Glaswolle gefülltes U-Rohr und anschließend durch zwei hintereinander geschaltete Absorptionsgefäße geleitet (Abb. 3), von denen das erste Gefäß 10 ml und das zweite 5 ml *wäßriges* Pyridin enthält. Wird Dichloräthan bestimmt, so ist das zweite Gefäß (5 ml) während der Absorption mit einem geeigneten Kühlmittel auf — 40 bis — 50° C zu unterkühlen. Bei der Bestimmung von Äthylenchlorhydrin entfällt die Unterkühlung des zweiten Absorptionsgefäßes. Die Strömungsgeschwindigkeit bei der Absorption beider Stoffe soll 80—95 l/Std betragen.

Farbreaktion. Die Arbeitsvorschriften zur Bestimmung der Stoffe *Tetrachlorkohlenstoff, Tetrachloräthan, Chloroform, Tetrachloräthylen* und *Trichloräthylen* lassen sich zu einer allgemeinen Vorschrift zusammenfassen. Die für den jeweils zu untersuchenden Chlorkohlenwasserstoff notwendigen speziellen Angaben über Alkalimenge und -konzentration sowie Wasserbadtemperatur, Erhitzungsdauer und anderes mehr sind in der Tab. 3 verzeichnet.

Arbeitsgang. Die Absorptionsflüssigkeit, die sich in einem Reagensrohr (150 × 20 mm, Jenaer Glas) mit Glasstopfen befindet, versetzt man mit der erforderlichen Menge Alkali und erhitzt die Mischung im Wasserbad. Nach Ablauf der vorgeschriebenen Reaktionszeit wird das Rohr dem Bad entnommen, unter fließendem Wasser gekühlt und der Rohrinhalt mit dest. Wasser versetzt. Bei der Bestimmung von Trichloräthylen wird außerdem noch Äthanol hinzugefügt. Danach erfolgt die Messung der Extinktion in einem Elektrophotometer, gegebenenfalls unter Berücksichtigung einer Wartezeit.

Bestimmung von Dichloräthan. Die Absorptionsflüssigkeiten der beiden Gefäße gibt man in einen 25 ml-Mischzylinder mit Glasstopfen, wäscht das zweite Gefäß mit 5 ml wäßrigem Pyridin, danach mit derselben Waschflüssigkeit auch das erste Absorptionsgefäß und gießt dann die Flüssigkeit in den Mischzylinder, in dem man nun das Flüssigkeitsvolumen mit wäßrigem Pyridin auf 20 ml bringt. Von der gut durchmischten Lösung gibt man 10 ml in ein sauberes und trockenes Reagensrohr (150 × 20 mm) und erwärmt danach die Mischung in einem schwach siedenden Wasserbad. Nach genau 15 min wird das Rohr zunächst unter fließendem Wasser und danach durch Eintauchen in Eiswasser gekühlt. Den Rohrinhalt versetzt man jetzt mit 0,4 ml 1 n wäßriger Natronlauge, schüttelt und kühlt genau 5 min wiederum mit Eiswasser. Das Reaktionsgemisch wird in einem trockenen, graduierten Mischzylinder zu 15 ml mit Äthanol aufgefüllt. Nach dem Durchmischen wird die Extinktion der Farblösung sofort gemessen unter Verwendung eines Blaufilters (S 42).

Bestimmung von Äthylenchlorhydrin. Die Flüssigkeiten der beiden Absorptionsgefäße gibt man in einen 25 ml-Mischzylinder. Das Nachwaschen der Gefäße wird in der bei Dichloräthan beschriebenen Weise vorgenommen, ohne jedoch das Volumen auf 20 ml aufzufüllen. Die Flüssigkeit im Mischzylinder versetzt man mit 0,3 ml Methanol, vermischt und fügt 1 ml 37%ige wäßrige Natronlauge hinzu, verschließt und schüttelt den Zylinderinhalt kräftig etwa 30 sec. Nun wird das Reaktionsgemisch sofort in ein trockenes Reagensrohr (150 × 20 mm) gegossen und das mit dem Glasstopfen lose verschlossene Rohr mit dem Inhalt in ein schwach siedendes Wasserbad getaucht. Der Wasserspiegel soll dabei den Flüssigkeitsspiegel im Rohr etwas überragen. Nach genau 15 min wird das Rohr unter fließendem Wasser

abgekühlt und das Reaktionsgemisch in einen graduierten 25 ml-Mischzylinder gegeben, den man vorher mit 5 ml Eisessig beschickt hat. Nach dem Durchmischen (durch Hin- und Hergießen der Flüssigkeit) wird das Reaktionsgemisch in das Reagensrohr zurückgegeben und dieses wiederum in kochendem Wasser 5 min erhitzt, danach langsam abgekühlt und auf etwa 20° C temperiert. Die Flüssigkeit wird wieder in den Mischzylinder zurückgegossen und gegebenenfalls zu genau 25 ml mit dest. Wasser aufgefüllt. Die Extinktion der Farblösung wird unter Benutzung eines Blaufilters (S 42) gemessen.

Zusammenfassung

Die für den qualitativen Nachweis von Chloroform als „Fujiwara-Reaktion" bekannt gewordene Pyridin-Alkali-Reaktion wurde im Hinblick auf ihre Anwendung zum Nachweis auch anderer chlorierter aliphatischer Kohlenwasserstoffe überprüft. Es werden Arbeitsvorschriften für die quantitative Bestimmung von Tetrachlorkohlenstoff, Tetrachloräthan, Chloroform, Tetrachloräthylen, Trichloräthylen, Dichloräthan und Äthylenchlorhydrin in der Raumluft mitgeteilt.

Literatur

[1] Adams, W. L.: J. Pharmacol. exp. Therapeut. **74**, 11 (1942). — [2] Beljakow, A. A.: Zavodskaja Laborat. **23**, 161 (1957); vgl. diese Z. **158**, 47 (1957). — [3] Brüning, A., u. M. Schnetka: Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **4**, 740 (1933). — [4] Burchfield, H. P., u. P. H. Schuldt: Agric. Food Chemistry **6**, 106 (1958). — [5] Burke, T. E., u. H. K. Southern: Analyst **83**, 316 (1958); vgl. diese Z. **168**, 131 (1959). — [6] Cole, W. H.: J. biol. Chemistry **71**, 173 (1926). — [7] Daroga, R. P., u. A. G. Pollard: J. Soc. chem. Ind. **60**, 218 (1941). — [8] Fabre, R., R. Truhaut u. S. Laham: Ann. pharmac. franç. **9**, 251 (1951). — [9] Fujiwara, K.: S.-B. Abh. naturforsch. Ges. Rostock **6**, 33; vgl. Chem. Abstr. **11**, 3201 (1917). — [10] Hunold, G. A.: Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **14**, 77 (1955). — [11] Jenšovský, L.: Chem. Listy **48**, 1419 (1954); Collect. czechoslov. chem. Commun. **20**, 504 (1955); vgl. diese Z. **152**, 305 (1956). — [12] Mills, G. L.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **7**, 70 (1952); vgl. diese Z. **139**, 227 (1953). — [13] Rogers, G. W., u. K. K. Kay: J. ind. Hyg. Toxicol. **29**, 229 (1947). — [14] Ross, J. H.: J. biol. Chemistry **58**, 641 (1923). — [15] Truhaut, R.: Ann. pharmac. franç. **9**, 175 (1951); vgl. diese Z. **136**, 304 (1952).

Prof. Dr. G. A. Hunold und B. Schühlein, Berlin-Dahlem, Unter den Eichen 82/84

Chemistry Department, Government College, Dharmsala, Punjab (India)

Separations Involving Sulphides

I. Separation of Pentavalent Antimony from Alkaline Earths

By

G. B. S. Salaria

(Received September 14, 1960)

The methods for the quantitative separation of alkaline earths from various elements forming sulphides and thiosalts have already been dealt with in previous publications[4]. In this paper, the method for estimating pentavalent antimony in the presence of alkaline earths is given.

Experimental

Measured volumes of standard solutions of potassium hydrogen antimonate[3] and barium chloride[1], strontium chloride[5], calcium chloride[7] or magnesium chloride[2] were mixed together and treated with 50—60 ml of 2 N sodium sulphide reagent[6] followed by a large excess of 2 N hydrochloric acid to give a final acidity of 1 N.

The mixture was heated to boiling to completely decompose the thiosalt of antimony and to precipitate the latter as penta-sulphide. The precipitate of antimony pentasulphide was filtered through a weighed sintered glass crucible (porosity 4), washed thoroughly with water (the filtrate being kept for the estimation of alkaline earth), ethanol and ether successively, dried in an air-oven at 100—105°C for 1 h and weighed.

The filtrate was boiled to remove hydrogen sulphide etc., the free acid neutralized with ammonia and diluted to 250 ml.

a) Barium or strontium were estimated as sulphate.

b) Calcium was precipitated as oxalate and estimated as $CaCO_3$.

c) Magnesium was precipitated as magnesium ammonium phosphate and estimated as $Mg_2P_2O_7$.

In the estimation of calcium and magnesium reprecipitation is essential to get satisfactory results.

20—50 mg of antimony could be separated from 30—70 mg of barium and 30—50 mg of strontium. 20—55 mg of antimony could be separated from 30—50 mg of calcium and 15—40 mg of magnesium.

The metals were recovered with an accuracy of: Sb 0.0 to -0.26% and Ba 0.0 to -0.2%; Sb $+0.11$ to -0.25% and Sr $+0.24$ to -0.14%; Sb $+0.06$ to -0.20% and Ca 0.0 to -0.25%; Sb $+0.12$ to -0.24% and Mg -0.30 to $+0.15\%$.

Summary

It has been shown that 2 N sodium sulphide reagent can be used efficiently for separating pentavalent antimony from the alkaline earth metals.

References

[1] Hillebrand, W. F., G. E. F. Lundell, H. A. Bright and J. I. Hoffmann: Applied Inorganic Analysis, John Wiley & Son, New York, 1953, p. 630. — [2] Karaoglanow, Z., and P. Dimitrow: Z. analyt. Chem. **57**, 353 (1918). — [3] Salaria, G. B. S.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 395 (1957); cf. Z. analyt. Chem. **162**, 204 (1958). — [4] Salaria, G. B. S.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 244 (1958); cf. Z. analyt. Chem. **167**, 49 (1959). — [5] Scott, W. W.: Standard Methods of Chemical Analysis, Vol. I, D. Van Nostrand Co., New York, 1946, p. 901. — [6] Taimni, I. K., and G. B. S. Salaria: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 28 (1955); cf. Z. analyt. Chem. **150**, 279 (1956). — [7] Willard, H. H., and W. Boldyreff: J. Amer. chem. Soc. **52**, 1888 (1930); cf. Z. analyt. Chem. **83**, 384 (1931).

Dr. G. B. S. Salaria, Chemistry Department, Govt. College, Dharmsala, Punjab (India)

Aus dem Analytischen Laboratorium der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen (Rhein)

Quantitative Bestimmung des ^{14}C-Gehaltes markierter Stoffe in einer geschlossenen Glasapparatur

Von
HERMANN KIENITZ und OSWALD RIEDEL*

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 21. September 1960)

Das Verfahren, den markierten Kohlenstoff einer Probe als Bariumcarbonat zu fällen, ist auch jetzt noch weit verbreitet. Gezählt werden die Niederschläge dann mit einem Geiger-Müller-Fensterzählrohr oder besser mit einem fensterlosen Methandurchflußzähler. Jenes Verfahren hat zwar den Vorteil, mit verhältnismäßig einfachen elektronischen Hilfsmitteln auszukommen, jedoch ist, da die Präparate in fester Form gezählt werden, die Empfindlichkeit gering, z. B. 1% und weniger. Für eine genaue, quantitative Bestimmung reicht dabei die Genauigkeit selten aus, denn es kommen weitere Fehler hinzu, wenn das Kohlendioxyd gefällt und mit inaktiver Substanz verdünnt wird. Das Verdünnen ist notwendig, um das Zählpräparat wenn nicht „unendlich" dick, so aber doch gut wägbar[4] zu machen.

Deshalb wird in neueren Arbeiten zunehmend das Zählen in der Gasphase angewandt und empfohlen, wobei vorzugsweise[5] das Proportionalzählrohr in Frage kommt.

1. Verbrennen der Proben

Die kohlenstoffhaltigen Proben werden in einer das Liebigsche Prinzip benutzenden Apparatur verbrannt, wobei das entstehende CO_2 jedoch nicht absorbiert sondern in eine Hochvakuumapparatur hineinkondensiert wird. Das etwa 1 m lange Verbrennungsrohr besteht aus Quarz, auf ihm ist ein elektrischer Ofen verschiebbar.

Da nach der spezifischen Aktivität gefragt wird, muß die Menge der entstandenen Kohlensäure bekannt sein. Dazu werden Temperatur, Druck und Volumen bestimmt. Damit sich Gas und Quecksilber nicht berühren, wird der Druck mit einem Bodensteinschen Federmanometer als Nullinstrument[3] gemessen. Die Volumina werden mittels geeichter Glaskolben bestimmt.

Als Eichsubstanzen wurden Benzoesäure und Acetanilid verbrannt. Die Stickoxyde, welche im Zählrohr stören können, werden über Kupfer bei 700° C zu elementarem Stickstoff reduziert; durch eine Kühlfalle werden dann N_2 und CO_2 getrennt. Das bei der Verbrennung der Proben entstandene Wasser wird zuvor durch Magnesiumperchlorat absorbiert.

* Unter Mitarbeit von E. UHLMANN.

Der „Leerwert" der Apparatur, das ist diejenige Menge Kohlensäure, die bei einer Verbrennung ohne Beschickung entsteht, beträgt nur 0,03 Ncm^3 im Mittel. Dieser Leerwert ist stets von der durch die Verbrennung einer Probe entstandenen Kohlensäuremenge abzuziehen.

Für jede Bestimmung wurde ein Volumen von 12,3 Ncm^3 CO_2 über eine an das Zählrohr angeschmolzene Ausfriertasche unmittelbar in das Zählrohr eingefüllt, der Fällungsprozeß entfällt. Sogenannte „memory"-Effekte der Aktivität waren nicht festzustellen, weder im Verbrennungsrohr, noch in der Vakuumapparatur, noch im Zählrohr. Natürlich wurde die ganze Apparatur nach jeder Verbrennung mit inaktivem CO_2 durchgespült.

2. Aufbau und Abschirmung des Zählrohres

Reines Kohlendioxyd ist als Füllgas nicht geeignet, wenigstens dann nicht, wenn, wie hier, auch sehr hohe Zählraten zu erwarten sind. Ein Betrieb als Geiger-Müller-Zählrohr scheidet aus, denn 1. ist es schwierig und zeitraubend, immer die genau richtige Füllung aus den Gaskomponenten zu mischen, 2. ist die Totzeit sehr lang und 3. ist die Arbeitsweise von Füllung zu Füllung im allgemeinen nicht reproduzierbar[2,4].

Wir wählten ein Glaszählrohr des Bernstein-Ballentine-Typs[1] mit einem Volumen von 96,5 cm^3. Davon sind etwa 10 cm^3 „zähltotes" Volumen, nämlich außerhalb der als innerer Silberbelag ausgebildeten Kathode gelegen.

In unserer Anordnung bleibt das Zählrohr stationär an die Vakuumapparatur angeschlossen. Das gesamte absperrbare Volumen, einschließlich des Kondensgefäßes und der Zuleitungen, beträgt etwa 100 cm^3, ist also nur wenig größer als das Volumen des Zählrohres selbst.

Gegen die störende Umgebungs- und Höhenstrahlung abgeschirmt ist das Zählrohr durch einen zylindrischen, 20 mm starken Eisenmantel und einen äußeren konzentrischen, 100 mm starken Bleimantel. Das Vorverstärker- und Kathodenfolgerkästchen ist mittels eines Stahlrohres, in dem das konzentrische Zählrohrkabel ruht, an den Eisenmantel angeflanscht. Als innere Abschirmschicht das leichtere Material zu nehmen ist günstig, weil durch den sogenannten Absorberübergangseffekt der Nulleffekt weiter erniedrigt wird; außerdem wird so die in technischem Blei meist vorhandene natürliche Radioaktivität abgeschirmt. Gerade Eisen wurde deswegen gewählt, weil damit der andere wichtige Zweck einer Abschirmung am besten zu erreichen ist, nämlich der Schutz gegen hochfrequente und sonstige elektromagnetische Störungen. Ein elektromagnetisch schlechter Aufbau kann nämlich das Zählen mitunter völlig vereiteln, während eine unzureichende Abschirmung gegen Gammastrahlen und Mesonen lediglich den Nulleffekt erhöht.

3. Verstärkung der Impulse

Um den CO_2-Anteil der Füllung möglichst hoch machen zu können, benutzen wir eine besonders hochwertige elektronische Kombination (hergestellt von der Firma E. K. Cole, Southend-on-Sea, England).

Die verschiedenen Funktionen eines proportionalen Impulsverstärkers sind in Abb. 1 dargestellt und erläutert. Um die beste Wirkung zu erzielen, ist es höchst wünschenswert, daß nicht nur der Verstärkungs-

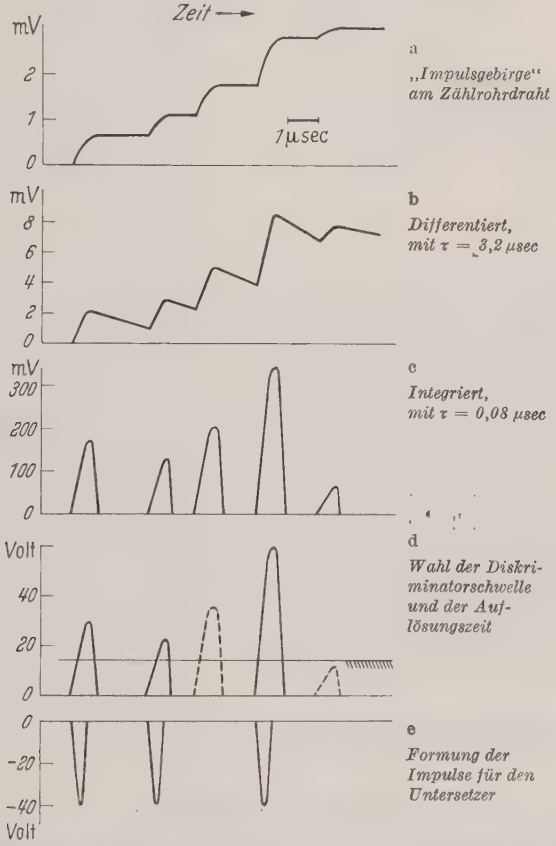

Abb. 1a—e. Elektronischer Werdegang der Impulse bis zum Eingang des Untersetzers. Innerhalb der hier herausgegriffenen schnellen Aufeinanderfolge erscheinen im Impulsgebirge a die abfallenden Flanken als horizontale Graden, da der einzelne Impuls mit einer Zeitkonstanten von einigen hundert µsec abfällt, also verhältnismäßig langsam. In b und c bedeutet τ die Zeitkonstante des Vorganges der elektronischen Differentiation und Integration. In Stufe d werden zwei Impulse ausgeschieden; der dritte, weil er innerhalb einer kürzeren Zeit als der eingestellten Auflösungszeit auf den zweiten folgt; der fünfte, weil er über die eingestellte Diskriminatorschwelle nicht hinausragt. Ein sehr kleiner Impuls wie dieser letzte kann nämlich „unecht" sein, das heißt, er ist nicht durch ein Primärereignis ausgelöst, sondern beispielsweise durch die langsamen, negativen Ionen, die zuvor bei einem echten Impuls im Zählrohrgas entstanden waren. Gezählt werden die Impulse schließlich über einen elektronischen Untersetzer, der im allgemeinen nur dann befriedigend arbeitet, wenn zuvor alle Impulse gemäß e auf eine identische Form gebracht worden sind

grad eingestellt werden kann, sondern auch die wichtigsten der anderen Parameter, nämlich die Differentiation, die Integration, die Diskrimination und die Auflösungszeit, sollen einzeln und voneinander unabhängig einstellbar sein.

Was die Charakteristik des Proportionalzählrohres anbelangt, so sind in der Praxis drei verschiedene, in der Abb. 2 dargestellte Grundformen anzutreffen. Ob sich die gewünschte, durch ein „Plateau" ausgezeichnete Form A erzielen läßt, hängt nicht nur vom Zählrohr und seiner Füllung ab. Eine sehr verwickelte, aber entscheidende Rolle spielt die optimale Einstellung der verschiedenen Parameter des elektronischen Verstärkergerätes.

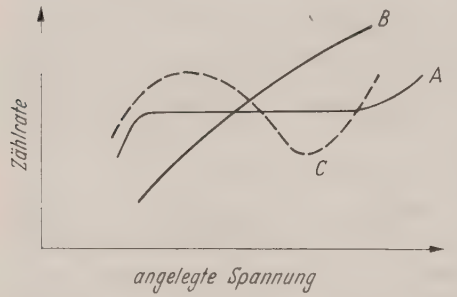

Abb. 2. Charakteristik oder Kennlinie des Proportionalzählrohres. *A* Wünschenswerter Typ, kann mit manchen mehratomigen Gasen (z. B. mit reinem Methan) auch schon bei einfacher Elektronik verwirklicht werden; *B* Schlecht, die Ursache liegt wahrscheinlich im Zählrohr, könnte aber durch bessere Elektronik behoben werden; *C* Auch schlecht, wird hauptsächlich verursacht durch eine unzulängliche Elektronik. — Wenn sich die Parameter des elektronischen Gerätes, vor allem die Totzeit und die Diskriminatorschwelle, über einen genügend großen Spielraum variieren lassen, so kann durch eine entsprechend strenge Wahl der Typ *A* für fast jede Gasfüllung erzwungen werden. Eine solche Betriebsweise wird aber mitunter auf eine so erheblich verlängerte Totzeit und eine so stark herabgesetzte Empfindlichkeit des Zählrohres hinauslaufen, daß man dann nicht umhin kommen wird, den Druck und das Mischungsverhältnis oder gar die Art der Gase zu ändern

Man könnte auf den Gedanken kommen, daß ein Plateau nicht erforderlich sei, denn die Betriebsspannung von etwa 3 kV wird ja durch eine elektronische Stabilisierung sehr gut konstant gehalten und für die Messung ist lediglich ein linearer Zusammenhang zwischen Zerfalls- und Zählrate nötig. Da aber eine Kennlinie ohne Plateau ihre Form einem hohen Anteil von Falschimpulsen verdankt, das sind Impulse, die nicht primär durch einen radioaktiven Zerfallsakt hervorgerufen wurden, ist sie in ihrer Form nicht stabil. Ein Betrieb nach der Kennlinie B oder C der Abb. 2 läßt sich praktisch niemals aufrechterhalten, sondern muß durch Änderungen am Zählrohr oder an den Verstärkungsparametern zur Form A verbessert werden.

4. Betrieb der Apparatur

Das Zählrohr hat einen Betriebsdruck von 500 ± 5 Torr, wovon 20% Kohlendioxyd und 80% Methan sind. Ein besonderes „Löschgas", das als dritter Gasbestandteil die präparative Bequemlichkeit der Apparatur erheblich beeinträchtigt hätte, war nicht erforderlich.

Das Plateau hat eine Steigung von 2,5% je 100 Volt und erstreckt sich von 2800—3050 Volt. Dieser Plateauanstieg ist „echt", nämlich verursacht durch die Zunahme des wirksamen Zählrohrvolumens mit steigender Spannung.

Die absolute Empfindlichkeit an dem gewählten Arbeitspunkt von 2880 Volt wurde mittels eines in Harwell geeichten ^{14}C-Präparats bestimmt. Empfindlichkeit und Nulleffekt (Untergrund) hängen miteinander zusammen und werden beide beeinflußt durch die Wahl der

Verstärkungsparameter. Die von uns am meisten gebrauchten Einstellungen waren:

Empfindlichkeit 83%, Nulleffekt 60 cpm
Empfindlichkeit 89%, Nulleffekt 165 cpm.

Der Fehlbetrag der Empfindlichkeit gegen 100% wird hauptsächlich durch das Totvolumen des Zählrohres verursacht. Eine Empfindlichkeit von ungefähr 90% bedeutet, daß eine Zählrate von etwa 10^4 cpm registriert wird, wenn eine Aktivität von 1/200 μC in das Zählrohr gebracht wurde.

Die Güte einer Zählapparatur läßt sich erst aus den beiden Daten Empfindlichkeit und Nulleffekt beurteilen; lediglich den Nulleffekt anzugeben, wie es gelegentlich geschieht[5], ist nicht genügend aufschlußreich. Die absolute Empfindlichkeit des Zählrohres ist indes nicht nur als Gütemerkmal wissenswert. Da die Radionuklide nach μC oder mC bestellt und geliefert werden, muß nach Maßgabe der Ökonomie und des Strahlenschutzes schon vor Beginn eines Tracerexperimentes die anzuwendende Markierungsstärke festgelegt werden. Zeitraubende Fehlschläge bei der Wahl des Aktivitätspegels lassen sich nur durch Kenntnis der absoluten Zählempfindlichkeit befriedigend ausschließen.

Die Proportionalität der Zählrate (cpm) zur Zerfallsrate (dpm) ist gewahrt vom Nulleffekt bis hinauf zu einer Zählrate von 15000 cpm. Bei der Rate 16000 cpm tritt ein Zählverlust von 1,4% auf. Solch hohe aber vertrauenswürdige Zählraten werden ermöglicht durch eine entsprechend kurze Auflösungszeit („Totzeit"), welche bei uns auf den niedrigen Wert von 1,0 μsec eingestellt war.

Die Genauigkeit der gesamten Anlage, also mit allen Volumen-, Druck-, Temperatur- und Verdünnungsfehlern, einschließlich des statistischen Fehlers der Zählraten, beträgt einige Prozent. Nach den Regeln der Fehlerfortpflanzung[4] wird die Genauigkeit hauptsächlich beeinträchtigt durch die Verdünnungsverhältnisse, die man anwenden muß, um die höheren Aktivitäten einer zusammenhängenden Probereihe meßbar zu machen; der statistische Zählfehler fällt weniger ins Gewicht.

Die beschriebene Anlage wird hier seit 1955 laufend für die vorkommenden ^{14}C-Bestimmungen benutzt.

Es sei darauf hingewiesen, daß mit einem geeignet eingestellten elektronischen Impuls-Verarbeitungsgerät grundsätzlich jede Gasmischung zählbar ist, ausgenommen natürlich solche Grenzfälle wie reagierende, sehr heiße oder explosible Mischungen. Bei elektronegativen Komponenten, wie Sauerstoff und Chlor, muß allerdings, wenn sie in hoher Konzentration vorliegen, eine sehr lange Totzeit gewählt werden (bis 0,01 sec). Es lassen sich dann nur sehr niedrige Zählraten verwirklichen (einige 100 cpm). Reines CO_2 ist zwar kein elektronegatives Gas, verhält sich

aber, da sich seine Ionen am Metall der Kathode negativ umladen, praktisch wie ein solches. Der Zweck des Methanzusatzes ist es, genügend viele der Ionen des Kohlendioxyds noch vor Erreichen der Zählrohrwand in Ionen des Methans zu verwandeln. Die noch verbleibenden negativen Ionen verursachen „unechte", aber kleine Impulse, welche in der Diskriminatorstufe ausgeschieden werden, wie in Abb. 1 (d) veranschaulicht ist.

Summary

The experience in this laboratory since 1955 is strongly in favor to the counting of any 14-C sample in the gas phase in the form of CO_2, although a more thoroughly contrived gas-analytical apparatus and a more elaborate electronic set are required. As compared with barium-carbonate or even gas GM-counting, this method offers the advantage of a consistent, dependable, and highly efficient procedure. The samples are burned in a Liebig tube, the carbon dioxide is condensed into a high-vacuum and gas-mixing line. The CO_2 content of the counter is 20%, the remainder being methane only; the plateau extends from 2800 to 3050 volts. The absolute efficiency may be chosen between 83 and 89%, the linear proportionality of activity and rate is granted up to 15000 cpm. The good counter characteristic is fettered to the quality of the amplifier. The pertinence of a separate and mutually independent control of the different amplification parameters is explained. A graphical scheme demonstrates the electronic treatment of the original pulse-mountains by differentiation, integration, discrimination, choice of paralysis time, and pulse shaping.

Literatur

[1] Bernstein, W., and R. Ballentine: Rev. sci. Instruments **21**, 158 (1950). — [2] Broda, E., u. T. S. Schönfeld: Die technischen Anwendungen der Radioaktivität, S. 46. VEB Verlag Technik, Berlin 1956. — [3] Kienitz, H.: Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. III/1, S. 280, Abb. 15. Georg Thieme Verlag Stuttgart 1955. — [4] Riedel, O.: Angew. Chem. **67**, 643 (1955); vgl. diese Z. **152**, 434 (1956). — [5] Simon, H., H. Daniel u. J. F. Klebe: Angew. Chem. **71**, 303 (1959); vgl. diese Z. **175**, 63 (1960).

Dr. H. Kienitz, Analytisches Labor der Badischen Anilin- & Sodafabrik AG, Ludwigshafen (Rhein)

Institut für Analytische Chemie, Technische Hochschule für Chemie, Leuna-Merseburg

Eine Glaselektrode zur Indizierung der direkten Kaliumtitration mit Calciumtetraphenyloborat

Von
R. Geyer und H. Frank

Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 28. September 1960)

Bisher sind nur wenig maßanalytische Verfahren bekannt geworden, die es gestatten, das Kaliumion direkt zu titrieren. Vorwiegend handelt es sich um konduktometrische Verfahren[3]. Auch die potentiometrische[9] und amperometrische Titration[1] sowie ein Tüpfelverfahren[2] wurden in Vorschlag gebracht. Unser Ziel war es, zur Endpunktsbestimmung eine kaliumspezifische Elektrode zu verwenden.

Versuche von H.-J. Schmidt[12] mit einer Kaliumamalgamelektrode sowie von J. S. Parsons[10], der eine Harzmembran mit „eingelagertem" Tetraphenyloborat benutzte, scheinen ohne Erfolg geblieben zu sein. In einer vorangegangenen Veröffentlichung aus unserem Institut[5] war darauf hingewiesen worden, daß es mit Hilfe verschiedener Harzmembranen nicht gelang, das Ende von Kaliumtitrationen zu indizieren. In Anbetracht der erhöhten Kaliumspezifität wurden auch mit „Skogseid-Harzmembranen"[13] Messungen durchgeführt, die aber bis jetzt ebenfalls nur geringen Erfolg erkennen lassen. Über diese Untersuchungen mit Skogseid-Harzmembranen, die noch nicht abgeschlossen sind, soll später berichtet werden.

Gläser mit einer Alkali-Elektrodenfunktion[8] kennt man schon seit einigen Jahrzehnten; eine kaliumspezifische Elektrode zu entwickeln gelang jedoch nicht. Auch wir überprüften eine Anzahl nach unseren Angaben vom VEB Jenaer Glaswerk Schott & Gen. erschmolzene Gläser auf ihre Alkali- und Erdalkali-Elektrodenfunktion. Inzwischen berichteten G. Eisenman, D. O. Rudin u. J. U. Casby[4] über ihre systematischen Untersuchungen des ternären Systems SiO_2-Al_2O_3-Na_2O, die sie durchführten, um die Zusammensetzung für eine hochnatriumspezifische Glaselektrode zu ermitteln. Dabei wurden im gleichen System auch Gebiete erhöhter Kaliumspezifität festgestellt. Auf Grund dieser Beobachtungen führte J. A. M. Hinke[7] Messungen der Kalium- und Natriumionenaktivität durch. Ebenfalls in Anlehnung an Beobachtungen von Eisenman u. Mitarb. versuchten wir, mit einer jenen Angaben entsprechend zusammengesetzten Glaselektrode die Kaliumtitration mit Tetraphenyloborat zu indizieren.

Herstellung der Glaselektrode und Meßanordnung

Nach den Ausführungen von Eisenman u. Mitarb. schien uns ein Glas, das sich aus 62% SiO_2, 33% Na_2O und 5% Al_2O_3 zusammensetzt, besonders geeignet.

Dieses Glas ließen wir vom VEB Jenaer Glaswerk Schott & Gen. erschmelzen und zu Rohren von 8—12 mm lichter Weite ausziehen. Da diese sich nach kurzer Zeit mit einer weißen Schicht von Alkalisalzen überzogen, wurden die Rohre nach sorgfältiger Reinigung mit dest. Wasser und Trocknung in geschmolzenes Paraffin getaucht und innen und außen vollständig paraffiniert.

Zur Herstellung der eigentlichen Glaselektroden verwendeten wir ein etwa 15 cm langes Rohrstück, das an dem einen Ende durch Eintauchen in Tetrachlorkohlenstoff vom Paraffin befreit und dann zugeschmolzen wurde. Ein Ausblasen zu einer dünnwandigen Kugel erwies sich als überflüssig, da der elektrische Widerstand dieser so gefertigten Elektrode im meßfertigen Zustand nur etwa 0,5—1 M Ω betrug.

Das Prinzip unserer Meßanordnung ist sehr einfach. Eine Glas- und eine Bezugselektrode tauchten in die zu untersuchende Lösung ein. Beide Elektroden waren mit 0,1 n KCl-Lösung gefüllt. Zur Potentialableitung dienten anodisch mit AgCl überzogene Silberdrähte. Ein in die Spitze der Bezugselektrode eingeschmolzener Asbestfaden stellte den zum Stromfluß erforderlichen elektrolytischen Kontakt her; eine merkliche Diffusion von KCl in die Versuchslösung fand nicht statt. Auch nach halbstündigem Eintauchen der Vergleichselektrode in 50 ml Wasser ließ sich mit Natriumtetraphenyloborat noch kein K^+ nachweisen. Zur Potentialmessung wurde der p_H-Ionostat der Fa. Lautenschläger, München, verwendet.

Tabelle 1
p_H-Werte alkalifreier Lösungen

Eichlösung	p_H
0,1 n Salzsäure	1,07
0,1 n Essigsäure	2,82
75 ml 0,1 n Essigsäure 25 ml 0,1 n Äthanolamin	4,32
50 ml 0,1 n Essigsäure 50 ml 0,1 n Äthanolamin	7,10
40 ml 0,1 n Essigsäure 60 ml 0,1 n Äthanolamin	9,37
0,1 n Äthanolamin	11,13

Bei der Prüfung der p_H-Abhängigkeit des Glaselektrodenpotentials durften die zur Verwendung kommenden Lösungen außer H^+ keine das Elektrodenpotential beeinflussenden Kationen enthalten. Sollten sie auch für die Kaliumtitration selbst benutzbar sein, mußten ferner solche Kationen vermieden werden, die mit dem Tetraphenyloborat reagieren. Als sehr geeignet erwiesen sich Äthanolamin-Essigsäure-Mischungen. Tab. 1 gibt eine Übersicht über die von uns verwendeten Eichlösungen. Die p_H-Werte wurden jeweils mit einer hochohmigen Schottschen Glaselektrode gemessen.

Membranpotentiale

In Abb. 1 ist das Potential der Glaselektrode in Abhängigkeit vom p_H-Wert dargestellt. Zu den Messungen wurden die in Tab. 1 angeführten p_H-Lösungen verwendet. Man sieht, daß die Elektrodenpotentiale im p_H-Bereich 6—10 sich nur wenig ändern.

Um den Einfluß anderer Kationen festzustellen, gaben wir zu den gleichen p_H-Lösungen Zusätze an Alkali- und Erdalkalichloriden und verfolgten die eintretende EMK-Änderung.

Nach Einbringen des Lösungsgemisches in ein 50 ml-Becherglas und vorsichtigem Eintauchen der Glaselektrode konnte die Messung vorgenommen werden. Die Potentiale stellten sich nicht sofort ein. Sobald der Meßwert innerhalb 5 min sich nicht mehr als 1 mV änderte, wurde die Messung als beendet betrachtet. Dies war durchschnittlich nach 20 bis 25 min der Fall. Auffällig war, daß für die gleiche p_H-Lösung bei den einzelnen Meßreihen keine feststehenden Endwerte erhalten wurden. Dieses zwar langsame aber ständige Abgleiten der Potentiale hatten auch Eisenman u. Mitarb. beobachtet, die von „drift" der Potentiale sprechen.

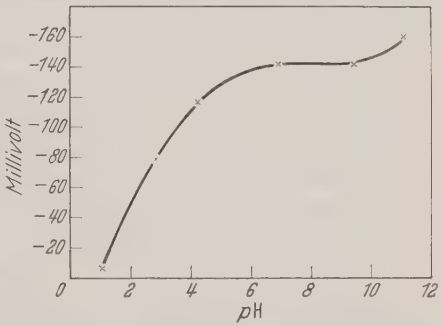

Abb. 1. p_H-Abhängigkeit des Potentials der Glaselektrode

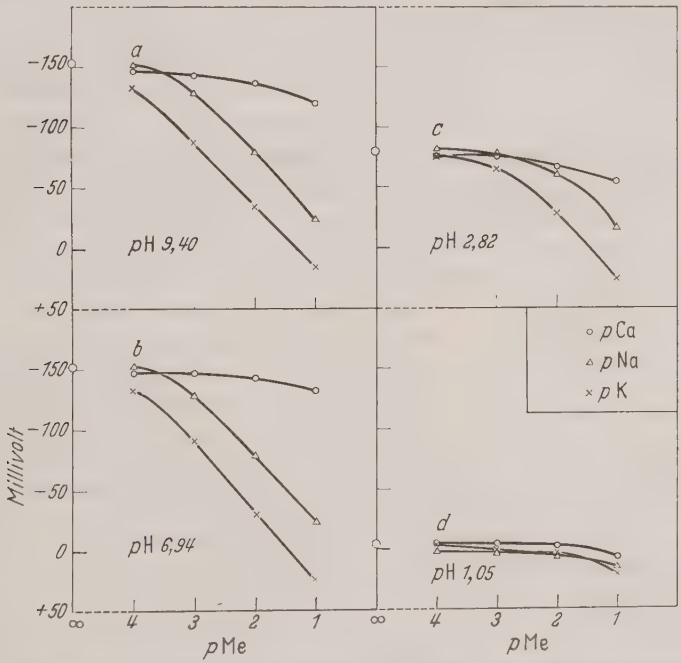

Abb. 2. Abhängigkeit des Potentials der Glaselektrode vom K^+-, Na^+- und Ca^{2+}-Gehalt der Lösung für verschiedene p_H-Werte

Die wesentlichen Ergebnisse sind in Abb. 2 durch eine Auswahl von Kurven veranschaulicht, erhalten aus kalium-, natrium- und

calciumhaltigen Lösungen verschiedenen p_H-Wertes. Es ist zu erkennen, daß alle Potentialkurven mit Zunahme der Ionenexponenten pMe = pK, pNa bzw. pCa dem EMK-Wert der reinen p_H-Lösung (pMe = ∞) zustreben. Im sauren Bereich, in dem diese Glaselektrode gemäß Abb. 1 stark p_H-abhängig ist, wirken sich die Konzentrationen der Kationen wenig aus (Kurven *c*, *d*). Ab p_H 5—6 aber läßt die p_H-Abhängigkeit nach, während sich der potentialbestimmende Einfluß der Kationen stark bemerkbar macht (Kurven *a*, *b*).

Untereinander zeigen die Kationen ein unterschiedliches Verhalten. Das Elektrodenpotential wird durch Ca^{2+}, auch bei hohen Konzentrationen, wenig beeinflußt. Mg^{2+} und Li^+ verhalten sich übrigens ähnlich; Cs^+ nimmt eine Mittelstellung ein. Beim Vergleich des Einflusses von pK und pNa erkennt man in Abb. 2 schließlich noch, daß die Elektrodenfunktion für pK stets stärker ausgeprägt ist. Diese Selektivität steigt mit der Verdünnung etwas an.

Kaliumtitration

Die für die Potentialmessung benutzte Meßanordnung bewährte sich auch bei der Kaliumtitration. Gearbeitet wurde mit einem Magnetrührer. Die zur Titration verwendete KPG-Halbmikrobürette faßte 10 ml; sie war in 0,02 ml unterteilt.

Auf Grund der geschilderten Potentialmessungen war mit Natriumtetraphenyloborat keine zuverlässige Indizierung des Äquivalenzpunktes zu erwarten. Kurve *b* der Abb. 3 stellt eine derartige Titrationskurve dar. Bis zum Äquivalenzpunkt fällt das Potential etwas ab, da die Elektrode auf die Summe der Natrium- und Kaliumaktivität anspricht, und zwar auf pK mehr als auf pNa. Danach nimmt pK infolge des gleichionigen Zusatzes weiterhin zu, während pNa kleiner wird. Die Folge ist, daß nach Überschreiten eines Minimums das Potential langsam wieder anzusteigen beginnt.

Da die Erdalkaliionen Ca^{2+} und Mg^{2+} das Alkaliionenpotential wenig beeinflußten, führten wir die Titrationen mit Calciumtetraphenyloborat durch, das nach A. Prehn u. H. Frank[11] in einfacher Weise darstellbar ist:

10,0 g sorgfältig ausgewaschenes und bei 120° C getrocknetes Kaliumtetraphenyloborat werden in 300 ml wasserfreiem Aceton gelöst und mit einer zur vollständigen Umsetzung des gesamten Kaliumtetraphenyloborats nicht zureichenden Menge einer konz. Lösung von Calciumperchlorat versetzt. Nach kurzem Stehen filtriert man vom ausgefallenen Kaliumperchlorat ab und destilliert das Aceton aus der acetonischen Calciumtetraphenyloboratlösung unter dem Vakuum einer Wasserstrahlpumpe (15 mm Hg) bei etwa 20—30° C ab.

Der fast trockene, im wesentlichen aus Calciumtetraphenyloborat bestehende Rückstand wird mit Wasser digeriert. Darauf filtriert man von nicht umgesetztem Kaliumtetraphenyloborat ab. Die so hergestellte Calciumtetraphenyloboratlösung ist längere Zeit haltbar, ihr Faktor ändert sich innerhalb einer Woche nicht merklich. Das nicht umgesetzte Kaliumtetraphenyloborat kann bei einem folgenden Ansatz wieder verwendet werden. Auf diese Weise gelingt es, etwa 90% des Kaliumtetraphenyloborats in Calciumtetraphenyloborat zu überführen.

Die Durchführung der Titration des Kaliums mit Calciumtetraphenyloborat führte zu einem Potentialverlauf, wie es Kurve *a* in Abb. 3 zeigt. Die Calciumtetraphenyloboratlösung war 0,1 normal; das Titrationsvolumen betrug 50 ml. Der unsymmetrische Kurvenverlauf ergibt sich aus dem schon erwähnten Verhalten der Glaselektrode (vgl. Abb. 2), ab pK bzw. pNa 4—5 einen Grenz-Potentialwert abzugeben, der hauptsächlich durch den p_H-Wert der Lösung bestimmt ist. Deshalb kann das Potential, sobald diese Aktivitäten erreicht sind, auch nicht weiter fallen.

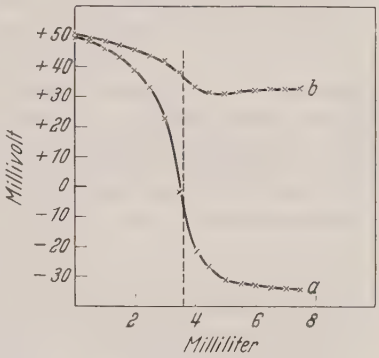

Abb. 3. Titrationskurven mit (*a*) Calcium- und (*b*) Natriumtetraphenyloboratlösung. (Titrationsvolumen: 50 ml; p_H 6,96)

Um den Potentialsprung genau ermitteln zu können, mußte das Titrationsvolumen auf 25 ml verkleinert und eine 0,2 n Calciumtetraphenyloboratlösung verwendet werden. Der Verlauf des Potentialganges ist für zwei Titrationsbeispiele aus Tab. 2 zu ersehen. Der größte Potentialsprung liegt in beiden Meßreihen zwischen 4,66 und 4,70 ml. Die genaue

Tabelle 2

Potentialgang während der Titration mit 0,2 n Calciumtetraphenyloboratlösung
(Titrationsvolumen: 25 ml; $p_H = 7{,}1$)

Titration I			Titration II		
ml	mV	$\frac{\Delta mV}{\Delta ml}$	ml	mV	$\frac{\Delta mV}{\Delta ml}$
0,00	+ 23,5		0,00	+ 20,0	
		5			4
1,00	+ 18,5		1,00	+ 16,0	
		5			5
2,00	+ 13,3		2,00	+ 11,0	
		7			6
3,00	+ 6,0		3,00	+ 4,2	
		15			14
4,00	− 9,0		4,00	− 10,5	
		44			44
4,50	− 31,0		4,50	− 32,5	
		100			87
4,54	− 35,0		4,54	− 36,0	
		125			125
4,58	− 40,0		4,58	− 41,0	
		175			175
4,62	− 47,0		4,62	− 48,0	
		312			375
4,66	− 59,9		4,66	− 63,0	
		463			475
4,70	− 78,0		4,70	− 82,0	
		225			150
4,74	− 87,0		4,74	− 88,0	
		208			125
4,78	− 92,0		4,78	− 93,0	
		95			87
4,82	− 96,0		4,82	− 96,5	
		70			62
4,86	− 98,8		4,86	− 99,0	
		42			37
4,90	− 100,5		4,90	− 100,5	

Bestimmung des Endpunktes nahmen wir nach einem von F. L. Hahn u. G. Weiler[6] erwähnten rechnerischen Interpolationsverfahren vor. Es

werden zunächst die ersten Differenzenquotienten (Δ mV/Δ ml) gebildet, dann deren Differenzen gegeneinander errechnet, und der Nullwert dieser zweiten Differenzen schließlich entspricht dem Endpunkt. Für die beiden Titrationen ergab sich danach ein Verbrauch von 4,68 und 4,67 ml.

Um einen Überblick über die mit diesem Titrationsverfahren erreichbare Genauigkeit zu bekommen, wurden 7 Kaliumchloridlösungen verschiedenen KCl-Gehaltes auf gleiche Weise titriert. Die Titerstellung der Calciumtetraphenyloboratlösung erfolgte gegen eine KCl-Lösung bekannten Gehaltes. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3. *Potentiometrische Kaliumtitration mit Calciumtetraphenyloborat* (Titrationsvolumen: 25 ml; $p_H = 7{,}1$; 1 ml Calciumtetraphenyloboratlösung $\cong$ 8,368 mg Kalium)

Versuch Nr.	Vorgelegt Kalium mg	Gefunden Kalium mg	Abweichung mg	Abweichung %
1	48,78	48,90	+ 0,12	+ 0,25
2	21,22	21,14	— 0,08	— 0,38
3	26,26	26,22	— 0,04	— 0,15
4	33,48	33,57	+ 0,09	+ 0,27
5	37,06	37,09	+ 0,03	+ 0,08
6	40,97	41,13	+ 0,17	+ 0,41
7	47,00	47,40	+ 0,40	+ 0,84

Tabelle 4

Kaliumtitration mit Calciumtetraphenyloborat bei Anwesenheit von Calciumchlorid (Titrationsvolumen: 25 ml; $p_H = 7{,}0$)

Zusatz an Calciumchlorid		Vorgelegt Kalium	Gefunden Kalium	Abweichung
Äquivalente Ca^{2+}/K^+	$CaCl_2$ g	mg	mg	mg
—	—	33,48	33,77	+ 0,29
25	1,2	33,48	33,85	+ 0,37
50	2,4	33,48	34,17	+ 0,69
100	4,8	33,48	34,48	+ 0,90

Die Titration des Kaliums läßt sich auch bei Gegenwart von Calcium- und Magnesiumsalzen durchführen. Selbst bei relativ großem Überschuß dieser Kationen war der Äquivalenzpunkt noch eindeutig feststellbar. Tab. 4 zeigt einige Kaliumwerte, die bei Gegenwart wechselnder Mengen Calciumchlorid erhalten wurden. Die Potentialsprünge blieben durch das zugesetzte Calciumsalz unbeeinflußt. Das Auftreten und die Zunahme eines Plusfehlers mit der Menge des Calciumchlorides beruht auf dessen geringfügigem Ammoniumgehalt.

Zusammenfassung

Eine Glaselektrode, bestehend aus 62% SiO_2, 33% Na_2O und 5% Al_2O_3, wurde auf ihre Eignung als Indicatorelektrode bei der direkten maßanalytischen Bestimmung des Kaliumions mit Tetraphenyloborat

untersucht. Da Natriumionen schon in sehr geringer Konzentration stören, wurde die Titration mit Calciumtetraphenyloborat durchgeführt. Der Potentialsprung im Äquivalenzpunkt ist zuverlässig feststellbar, und die Genauigkeit dieser Methode ist befriedigend. Auch große Mengen an Calcium und Magnesium beeinflussen die Titration nicht.

Herrn Dr. H. Hoppe, Forschungsleiter der Zentralen Forschungsstelle für die Kali-Industrie Sondershausen, sowie Herrn Hans Wessel, wissenschaftlicher Mitarbeiter im VEB Jenaer Glaswerk Schott & Gen., möchten wir für ihr Interesse an diesen Untersuchungen unseren herzlichsten Dank aussprechen. Die Zentrale Forschungsstelle für die Kali-Industrie stellte uns in großzügiger Weise Forschungsmittel zur Durchführung unserer Arbeiten zur Verfügung. Die Glasschmelzen wurden vom VEB Jenaer Glaswerk Schott & Gen. unentgeltlich durchgeführt.

Literatur

[1] Amos, W. R., u. R. F. Sympson: Analyt. Chemistry **31**, 133 (1959); vgl. diese Z. **172**, 177 (1960). — [2] Diaz de Rada, F.: An. Soc. españ. Física Quím. **27**, 390 (1929); vgl. Chem. Zbl. **1929**, II, 1435. — Sandberg, B.: Svensk. Kem. Tid. **58**, 197 (1946). — [3] Duboux, M.: C. R. Acad. Sci. **159**, 320 (1914). — Ebert, A.: Diss. Greifswald 1937. — Hesselink van Suchtelen, F. H., u. A. Itano: J. Amer. chem. Soc. **36**, 1793 (1914). — Jander, G., u. A. Anke: diese Z. **154**, 8 (1957). — Jander, G., u. O. Pfundt: diese Z. **71**, 417 (1927); Chem. Fabr. **1**, 435, 446 (1928). — Lane, E. S.: Analyst **82**, 406 (1957); vgl. diese Z. **160**, 368 (1958). — Raff, P., u. W. Brotz: diese Z. **133**, 241 (1951). — Weiner, R., u. L. Koller: diese Z. **136**, 246 (1952). — [4] Eisenman, G., D. O. Rudin u. J. U. Casby: Science (Lancaster, Pa.) **126**, 831 (1957); vgl. diese Z. **163**, 155 (1958). — [5] Geyer, R., u. P. Niklas: diese Z. **177**, 166 (1960). — [6] Hahn, F. L., u. G. Weiler: diese Z. **69**, 417 (1926). — [7] Hinke, J. A. M.: Nature (London) **184**, Suppl. 1257 (1959). — [8] Horowitz, K.: Z. Physik **15**, 369 (1923). — Lengyel, B., u. E. Blum: Trans. Faraday Soc. **30**, 461 (1934). — Schiller, H.: Ann. Physik **74**, 105 (1924). — [9] Kirsten, W. J., A. Berggren u. K. Nilsson: Analyt. Chemistry **30**, 237 (1958); vgl. diese Z. **164**, 429 (1958). — Tananaev, I., u. E. Djaparidze: diese Z. **107**, 347 (1936). — [10] Parsons, J. S.: Analyt. Chemistry **30**, 1262 (1958); vgl. diese Z. **162**, 43 (1959). — [11] Prehn, A., u. H. Frank: D.P. (DDR) 12575 K 120 (1957). — [12] Schmidt, H.-J.: diese Z. **157**, 321 (1957). — [13] Skogseid, A.: Diss. Oslo 1948.

Prof. Dr. R. Geyer, Halle (Saale), Neuwerk 7

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

Trennung der Platinelemente unter Anwendung von Ionenaustauschern

Von

E. Blasius und **D. Rexin**

(Eingegangen am 3. Oktober 1960)

Vor einiger Zeit wurde in dieser Zeitschrift über die Trennmöglichkeit der Platinelemente an Ionenaustauschern[5] und mit Hilfe der Papierchromatographie und Papierionophorese berichtet[3]. Die vorliegende

Arbeit behandelt das Verhalten und die Trennmöglichkeiten der vier häufigeren Platinelemente Rhodium, Palladium, Iridium und Platin an Ionenaustauschern und stellt somit eine Fortsetzung der obengenannten Untersuchungen dar. Bisher sind fast nur Trennungen von Zweistoffsystemen an Austauschern bekanntgeworden[1,5,7,8,14–17,19]. Lediglich in einem Fall[22] wird eine Vierstofftrennung beschrieben, gegen die jedoch andere Autoren[19] Einwände erhoben haben.

Die Schwierigkeiten, die infolge der unübersichtlichen Gleichgewichte zwischen verschiedenen Ionenformen in Lösung auftreten[4,13,15,18,20], machen sich auch bei den Untersuchungen an Austauschern weitgehend bemerkbar. Hinzu kommt, daß die Chlorokomplexe der Platinelemente — vor allem der $[PtCl_6]^{2-}$-Komplex — an Anionenaustauschern sehr fest gebunden werden. Da die Bindungsfestigkeit mit fallendem Vernetzungsgrad abnimmt, dürfte sie nicht allein mit einer rein elektrostatischen Wechselwirkung zwischen Anion- und Ankergruppe, sondern auch mit einer sogenannten Allgemeinadsorption an dem Netzwerk einschließlich der aktiven Gruppen zu erklären sein. Mit Rücksicht auf diese Tatsachen wurden unter anderem auch Verfahren gewählt, bei denen sich die Reaktionen nicht auf den Ionenaustausch beschränken, sondern Niederschlagsbildungen und Überführung aus anionischen in neutrale und kationische Komplexe am Austauscher stattfinden. Nach dem Vorbild der klassischen Trennverfahren werden die Unterschiede in der Hydrolysierbarkeit der Chlorokomplexe ausgenutzt und unter geeigneten Bedingungen die Oxydhydrate des Rhodiums und Palladiums gefällt, wobei der Austauscher als Festbase, -säure oder als Salz wirksam ist.

Die Niederschlagsbildung auf dem Austauscher bietet gegenüber der Fällung aus der Lösung einige Vorteile. Da die Niederschläge langsam und in feiner Form entstehen, sind Einschlußmöglichkeiten geringer. Teilweise findet schon während der Fällung der Trennprozeß auf der Säule statt, indem die in Lösung befindlichen Ionen abfließen. Ferner gelingt es durch Wahl geeigneter Austauscher und Beladungsformen, Rhodium und Palladium, die nach den klassischen Methoden gemeinsam ausfallen, durch selektive Oxydhydratfällung voneinander zu trennen.

Außerdem kann durch entsprechende Vorbeladung des Austauschers mit chelatkomplexbildenden Substanzen ein Trenneffekt erzielt werden, wie umgekehrt durch Übergabe eines Komplexbildners die Ablösung einiger sehr fest gebundener Komplexe erreicht wird. In einigen Fällen gelingt die Elution nach Anwendung eines Reduktionsmittels.

Zur Ausführung der Versuche dienten 10—15 cm lange und 1—2 cm weite Gegenstromsäulen mit eingeschmolzener Fritte[2]. Es wurde ausschließlich in wäßrigem Medium und bei Zimmertemperatur gearbeitet. Die verwendeten Austauscher sind in Tab. 1 aufgeführt.

Etwa 10 g Austauscher erwiesen sich als ausreichend für die angewandten Mengen der Komplexe.

Für die Herstellung der Komplexsalzlösung dienten die reinen Natriumsalze der Chlorokomplexe von Rh^{III}, Pd^{II}, Ir^{IV} und Pt^{IV}, geliefert von der Firma Heraeus, Hanau, als Ausgangsmaterial. Die 0,1 n salzsaure Stammlösung enthielt in 5 ml etwa 10—20 mg des betreffenden Elementes; dies entspricht der bei einem Versuch im allgemeinen eingesetzten Menge.

Tabelle 1

Name	Funktionelle Gruppe	Vernetzungsgrad ~ % Divinylbenzol	Kapazität mval/g Austauscher
Amberlite IRC-50	$-COO^-$		
Permutit RS	$-SO_3^-$		5,5
Amberlite IR-4B	primäres und sekundäres Amin		10,0
Permutit ES	$-N(CH_3)_2C_2H_4OH$	2% schwach vernetzt)	3,8
		8% (normal vernetzt)	3,0
		13,5% (stark vernetzt)	2,9
		17,5% (sehr stark vernetzt)	2,2
Dowex 1	$[-N(CH_3)_3]^+$		3,5

Eine „gealterte" Rhodiumlösung wurde durch einmaliges Aufkochen der Stammlösung, eine „frisch bereitete" Lösung durch Eindampfen der Stammlösung mit etwas Natriumchlorid zur Trockne und Aufnehmen des Rückstandes mit Wasser erhalten.

Versetzen der Stammlösung mit dem entsprechenden Volumen 1 n Natronlauge ergab die 0,1 n natronalkalische Hydroxo- bzw. Hydroxochlorokomplexsalzlösung.

Die Herstellung der Nitritokomplexe erfolgte durch 30 min langes Erhitzen der Stammlösung mit 25%iger Natriumnitritlösung (je 2 ml für 10—20 mg des Elementes).

Für den qualitativen Nachweis der Elemente wurden die Lösungen mit Salzsäure angesäuert und auf wenige Milliliter eingedampft. Es kamen teils empfindliche Tüpfelreaktionen, teils Methoden der Papierchromatographie zur Anwendung.

Bei den Einzelversuchen wurde zur Prüfung auf Rh, Pd oder Pt ein Tropfen der Lösung auf Schl. & Sch.-Papier Nr. 2043a mit einer 6%igen $SnCl_2$-Lösung, der eine Spur NaJ zugesetzt war, behandelt[6]. Bei positivem Verlauf der Reaktion erscheint nach dem Trocknen eine für das betreffende Element charakteristische Färbung. Erfassungsgrenzen sind: Rh 5 μg, Pd 2 μg, Pt 5 μg. Auf Pd wurde außerdem mit Diacetyldioxim[9], auf Pt mit Benzidin[9] geprüft. Ir wurde mit Hilfe der H_2SO_4-NH_4NO_3-Reaktion nach Lecoq de Boisbaudran[10] nachgewiesen.

Die Prüfung auf Rh bzw. Pd neben anderen Elementen erfolgte nach papierchromatographischer Trennung[6]. Für den Nachweis von Ir neben Rh, Pd und Pt diente die oben für die Einzelversuche angegebene Reaktion nach Lecoq de Boisbaudran[10], nachdem die Hauptmenge Rh mit Kaliumnitrit ausgefällt*, Pd mit Diacetyldioxim entfernt und Pt nach Wölbling[23] durch mehrmaliges Ausschütteln mit Äthylacetat abgetrennt worden war. Zur Prüfung auf Pt neben den anderen drei Elementen diente die Methode nach Wölbling[23].

* Fresenius, W., u. G. Jander: Handbuch der analytischen Chemie, 2. Teil, Band VIII b β, S. 92. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1951.

Zur quantitativen Bestimmung wurden die angesäuerten Eluate im Falle des Rh, Pd und Pt auf etwa 100 ml, im Falle des Ir auf etwa 50 ml eingedampft. Rh, Pd und Pt wurden in natronalkalischer Lösung mit Hydrazinsulfat zum Element reduziert[11]. Für die Bestimmung des Ir diente die Fällung als Sulfid mit anschließendem Verglühen zum Element[12].

A. Einzelversuche

Es wurde eine große Anzahl von systematischen Einzelversuchen durchgeführt, deren Ergebnisse hier nur kurz aufgezeigt werden können.

Zunächst werden die Ergebnisse der Untersuchungen über die Bindungsfestigkeit an verschiedenen Austauschern beschrieben. Es folgen Untersuchungen über die Oxydhydratfällung aus Chloro- und Hydroxokomplexsalzlösungen sowie über die Bildung kationischer und neutraler Komplexe an entsprechend vorbeladenen Austauschern.

Die Bindungsfestigkeit wurde an Anionenaustauschern in Abhängigkeit von Ankergruppe, Beladungsform und Vernetzungsgrad untersucht.

Mit Ausnahme des Rhodiums in gealterter Lösung werden die Chlorokomplexe an der Chloridform der Anionenaustauscher verschiedener Basenstärken quantitativ als Anionen festgehalten. Das nicht gebundene Rh (30—50%) findet sich im Filtrat. Am stärksten ist die Bindung an dem schwach basischen Anionenaustauscher (Amberlite IR-4B); die Ablösung von Pd gelingt nur mit chelatkomplexbildenden Mitteln, die von Rh und Pt überhaupt nicht. Innerhalb der beiden stark basischen Anionenaustauscher (Permutit ES, Dowex 1) ist eine Zunahme der Bindungsfestigkeit mit der Basenstärke festzustellen. Die Elution von Ir und Pt bereitet Schwierigkeiten und verläuft auch nach Reduktion auf dem Austauscher zu Ir^{III} bzw. Pt^{II} nicht vollständig.

Der Einfluß der Beladungsform auf die Bindungsfestigkeit wurde mit den Chlorokomplexen von Rh und Ir an der Chlorid-, Nitrat- und Sulfatform eines stark basischen Anionenaustauschers (Permutit ES) geprüft. Die Bindungsfestigkeit ist nur wenig abhängig vom Beladungszustand; jedoch wird an der Sulfatform Rh auch aus gealterter Lösung quantitativ gebunden.

Mit zunehmendem Vernetzungsgrad wird die Bindungsfestigkeit der Chlorokomplexe aller 4 Elemente an der Chloridform des stark basischen Anionenaustauschers Permutit ES größer. So ist das an den stark vernetzten Austauscher gebundene Rh nicht quantitativ, Pt überhaupt nicht ablösbar. Allerdings wird bei dem angewandten Mengenverhältnis Austauscher zu übergegebener Komplexsalzlösung ein erheblicher Teil der Platinelemente nicht gebunden und findet sich im Filtrat. Jedoch ist dies — wie mikroskopische Aufnahmen zeigen[21] — vor allem darauf zurückzuführen, daß die Kapazität des Austauschers nicht voll ausgenutzt wird und nur eine Beladung der äußeren Randzonen des Austauscherkornes erfolgt.

Bei den Untersuchungen über die Oxydhydratfällungen wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Die Fällung von Rh und Pd als Oxydhydrat aus den Chloro- und Hydroxokomplexen ist abhängig von der Säure- bzw. Basenstärke der aktiven Gruppen der Kationen- und Anionenaustauscher. Ir und Pt durchlaufen die Kationenaustauscher in allen Fällen quantitativ; an der Hydroxylform der Anionenaustauscher werden sie als Hydroxo- bzw. Hydroxochlorokomplexe festgehalten.

Aus der Lösung der Chlorokomplexe findet an dem schwach basischen Anionenaustauscher (Amberlite IR-4B, Hydroxylform) keine Oxydhydratfällung statt. An der Hydroxylform stark basischer Anionenaustauscher (Permutit ES, Dowex 1) tritt nur teilweise eine Abscheidung als Oxydhydrat ein; der Rest wird in Form anionischer Komplexe gebunden. An der Natrium- bzw. Ammoniumform des schwach sauren Kationenaustauschers (Amberlite IRC-50) fallen Rh aus gealterter Lösung und Pd als Oxydhydrate aus und können mit 1 n Salzsäure abgelöst werden. Ein Teil des Rhodiums allerdings durchläuft den Austauscher. Rh aus frisch bereiteter Lösung findet sich wie Ir und Pt quantitativ im Filtrat.

Aus den Lösungen der Hydroxo- bzw. Hydroxochlorokomplexe fallen an der Chloridform des schwach basischen Anionenaustauschers (Amberlite IR-4B) und der Säureform der Kationenaustauscher (Amberlite IRC-50, Permutit RS) Rh wie auch Pd teilweise oder vollständig als Oxydhydrate aus. Vom Anionenaustauscher wird Rh mit 1 n Essigsäure, Ir mit 1 n Natronlauge und Pd mit Diacetyldioxim und Ammoniaklösung eluiert.

Die Überführung in kationische und neutrale Komplexe auf dem Austauscher ist in folgenden Fällen möglich:

Aus den Nitritokomplexen der 4 Elemente bilden sich an der Ammoniumform eines schwach sauren Kationenaustauschers (Amberlite IRC-50) kationische bzw. neutrale Ammin- und Nitritoamminkomplexe. Pd wird als einziges Element als kationischer Amminkomplexe gebunden, während die anderen drei den Austauscher als Neutralkomplexe durchlaufen. 1 n Salzsäure eluiert den Pd-Amminkomplex quantitativ.

Durch Beladung eines schwach sauren Kationenaustauschers (Amberlite IRC-50, Säureform) mit Salicylaldoxim wurde ein für Pd selektiver Austauscher erhalten. Rh, Ir und Pt finden sich quantitativ im Filtrat; das komplex gebundene Pd wird mit 7 n Salzsäure vollständig abgelöst.

B. Trennungen

Aufbauend auf den Ergebnissen der Einzelversuche konnte eine Reihe von Verfahren für Zwei- und Dreistofftrennungen erarbeitet werden.

Tabelle 2. *Zweistofftrennungen*

Trennung	Angewandte Verbindung	Medium	Austauscher	Reaktion auf dem Austauscher	Elutionsmittel	Beispiel
Rh-Pd	Chlorokomplexe	0,1 n HCl	Amberlite IRC-50/Na^+/NH_4^+	Pd: Fällung als Oxydhydrat Rh: Filtrat	→ 1 n HCl	d
			Amberlite IRC-50/H^+/Salicylaldoxim	Pd: Fällg. als organ. Komplexvb. Rh: Filtrat	→ konz. HCl	g
	Hydroxokomplexe	0,1 n NaOH	Amberlite IR-4 B/Cl^-	Pd: Fällung als Oxydhydrat Rh: Fällung als Oxydhydrat	→ b) Diacetyldioxim + NH_3 → a) 1 n CH_3COOH	c
	Nitritokomplexe	neutral	Amberlite IRC-50/NH_4^+	Pd: Bindung als Amminkomplex Rh: Filtrat	→ 1 n HCl	e
			Permutit ES/OH /normal vernetzt	Pd: Bindung als Nitritokomplex Rh: Bindung als Nitritokomplex	→ a) NH_3 → Amminkompl. → b) 1 n HNO_3	f
Rh-Ir	Hydroxokomplexe	0,1 n NaOH	Amberlite IR-4 B/Cl^-	Rh: Fällung als Oxydhydrat Ir: Bindg. als Hydroxochlorokomplex	→ a) 1 n CH_3COOH → b) 1 n NaOH	c
Rh-Pt	Chlorokomplexe	0,1 n HCl	Permutit ES/Cl^-/normal bzw. schwach vernetzt	Rh: Bindung als Chlorokomplex Pt: Bindung als Chlorokomplex	→ a) 2 n HCl → b) Na_2SO_3 — 7 n HCl	b
Pd-Ir	Chlorokomplexe	0,1 n HCl	Amberlite IRC-50/Na^+/NH_4^+	Pd: Fällung als Oxydhydrat Ir: Filtrat	→ 1 n HCl	d
			Amberlite IRC-50/H^+/Salicylaldoxim	Pd: Fällg. als organ. Komplexvb. Ir: Filtrat	→ 7 n HCl	g
			Amberlite IR-4 B/Cl^-	Pd: Bindung als Chlorokomplex Ir: Bindung als Chlorokomplex	→ b) Diacetyldioxim + NH_3 → a) 1 n NaOH	a
	Nitritokomplexe	neutral	Amberlite IRC-50/NH_4^+	Pd: Bindung als Amminkomplex Ir: Filtrat	→ 1 n HCl	e
			Permutit ES/OH /normal vernetzt	Pd: Bindung als Nitritokomplex Ir: Bindung als Nitritokomplex	→ a) NH_3 → Amminkompl. → b) 1 n HNO_3	f

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Pd-Pt	Chloro-komplexe	0,1 n HCl	Amberlite IRC-50/Na^+/NH_4^+	Pd: Fällung als Oxydhydrat Pt: Filtrat	→ 1 n HCl	d
			Amberlite IRC-50/H^+/Salicylaldoxim	Pd: Fällg. als organ. Komplexvb. Pt: Filtrat	→ 7 n HCl	g
			Permutit ES/Cl^-/normal vernetzt	Pd: Bindung als Chlorokomplex Pt: Bindung als Chlorokomplex	→ a) 1 n NaOH → b) Na_2SO_3 — 7 n HCl	b
	Nitrito-komplexe	neutral	Amberlite IRC-50/NH_4^+	Pd: Bindung als Amminkomplex Pt: Filtrat	→ 1 n HCl	e
Ir-Pt	Chloro-komplexe	0,1 n HCl	Permutit ES/Cl^-/normal bzw. schwach vernetzt	Ir: Bindung als Chlorokomplex Pt: Bindung als Chlorokomplex	→ a) $FeSO_4$ — 7 n HCl → b) Na_2SO_3 — 7 n HCl	b

1. Zweistofftrennungen (vgl. Tab. 2)

a) Trennung des Palladiums von Iridium auf Grund unterschiedlicher Bindungsfestigkeit der Chlorokomplexe

Austauscher. Amberlite IR-4 B, Chloridform.

Die Chlorokomplexe beider Elemente werden quantitativ gebunden. Auf die Elution von Ir mit 1 n Natronlauge folgt die Ablösung von Pd mit Diacetyldioxim- und Ammoniaklösung.

Ausführung. Die Lösung der Komplexe in 0,1 n Salzsäure mit einem Gesamtvolumen von 15—20 ml wird über den vorbereiteten Austauscher gegeben. Die Elution von Ir erfolgt mit 100 ml 1 n Natronlauge. Die Ablösung von Pd wird durch gleichzeitige Übergabe von Diacetyldioximlösung und 300 ml 10%iger Ammoniaklösung erreicht.

b) Trennung des Platins von Iridium, Rhodium oder Palladium auf Grund unterschiedlicher Bindungsfestigkeit der Chlorokomplexe

Austauscher. Permutit ES, normal vernetzt, Chloridform.

Aus der Lösung der Chlorokomplexe, die Ir und Pt in der Oxydationsstufe + 4 enthält, werden beide Elemente quantitativ gebunden. Nach Reduktion des Iridiums mit Eisen(II)-sulfat und Elution mit 7 n Salzsäure verbleibt am oberen Rand der Austauschersäule die orangegelbe $[PtCl_6]^{2-}$-Zone. Das Iridiumeluat enthält Spuren Pt. Die Entfernung des Platins erfolgt auch nach Reduktion mit Natriumsulfit nicht vollständig; 5 bis 10% der angewandten Platinmenge bleiben gebunden. Das Eluat ist frei von Ir.

Ausführung. Die Lösung der Komplexe von Ir und Pt in 0,1 n Salzsäure mit einem Gesamtvolumen von 20 ml wird über den vorbereiteten Austauscher gegeben. Das Ir wird durch Übergabe von 10%iger Eisen(II)-sulfatlösung im Überschuß reduziert und — nach

gründlichem Spülen des Austauschers — mit 250 ml 7 n Salzsäure abgelöst. Zur Elution von Pt wird der Austauscher mit konz. Natriumsulfitlösung im Überschuß und anschließend mit 300 ml 7 n Salzsäure behandelt.

Auf dem gleichen Wege wird Pt von Rh getrennt. Das Filtrat enthält bereits einen Teil des Rhodiums; 2 n Salzsäure eluiert den Rest. Pt wird auf die oben genannte Weise abgelöst. Es ist frei von Rh, während das Rhodiumeluat Spuren Pt enthält.

Ausführung. Die Ausgangsbedingungen sind die gleichen wie bei der Trennung Pt-Ir. Nach Übergabe von 200 ml 2 n Salzsäure ist alles Rh vom Austauscher entfernt. Die Ablösung von Pt erfolgt wie bei der Pt-Ir-Trennung beschrieben.

Bei der Trennung des Pt von Pd wird Pd mit 1 n Natronlauge eluiert. Im übrigen ist die Methode die gleiche wie bei der Trennung des Pt von Rh. Für die Elution des Pd genügen 150 ml 1 n Natronlauge.

Um Rh, Pd und Ir gemeinsam von Pt zu trennen, wird die Lösung wie bei der Trennung des Platins von Ir behandelt. Der Elution von Rh und Ir geht die Ablösung des Palladiums mit 1 n Natronlauge voraus. Das Ergebnis bezüglich der Reinheit der getrennten Elemente ist das gleiche wie bei der Trennung der Zweistoffsysteme.

Ausführung. Nach Übergabe der Chlorokomplexsalzlösungen (Volumen 30—40 ml) über den Austauscher wird zuerst Pd — neben geringen Mengen Rh und Ir — durch 150 ml 1 n Natronlauge abgelöst. Anschließend erfolgt die gleichzeitige Elution von Rh und Ir nach der bei der Trennung des Platins von Ir angegebenen Methode.

Für die Trennung des Platins von Rhodium und Iridium kann auch ein schwach vernetzter Austauscher verwendet werden.

Austauscher. Permutit ES, schwach vernetzt, Chloridform.

Auf die gleiche Weise wie oben wird auch an diesem Austauscher Pt von Rh und Ir getrennt. Die gleichzeitige Trennung von Pd scheitert daran, daß bei der Elution von Pd mit Natronlauge auch geringe Mengen Pt abgelöst werden. Das Platineluat enthält etwa 95% der angewandten Platinmenge. Zur Elution genügen jedoch geringere Mengen der Elutionsmittel, als bei dem normal vernetzten Permutit ES.

c) Trennung des Rhodiums von Palladium oder Iridium durch Fällung des Rhodiums als Oxydhydrat

Austauscher. Amberlite IR-4B, Chloridform.

Aus der Lösung der Hydroxokomplexe von Rh und Pd bzw. von Rh und Ir in 0,1 n Natronlauge wird Rh als Oxydhydrat gefällt und kann mit 1 n Essigsäure abgelöst werden. Die Elution von Pd erfolgt mit Diacetyldioxim und Ammoniaklösung, die von Ir mit 1 n Natronlauge. Das Ir enthält Spuren Rh, während das Rh frei von Ir ist. Die Ablösung von Pd durch einen Komplexbildner macht zwar die spätere Zerstörung der organischen Substanz notwendig; doch bietet diese Methode gegenüber der Pd-Abtrennung durch Fällung aus der Lösung den Vorteil, daß nur Pd mit dem organischen Reagens verunreinigt wird.

Ausführung. Die Lösung der Hydroxo- bzw. Hydroxochlorokomplexe in 0,1 n Natronlauge (S. 107) mit einem Gesamtvolumen von 15—20 ml wird über den vorbereiteten Austauscher gegeben. 100 ml 1 n Essigsäure lösen den Niederschlag des Rhodiumoxydhydrates ab. Anschließend erfolgt die Elution von Pd bzw. Ir wie unter a) angegeben.

d) Trennung des Palladiums von Rhodium, Iridium oder Platin durch Fällung des Palladiums als Oxydhydrat

Austauscher. Amberlite IRC-50, Natrium- oder Ammoniumform.

Aus der 0,1 n salzsauren Lösung, die die Chlorokomplexe des Palladiums und eins der anderen 3 Elemente enthält, wird Pd vollständig als Oxydhydrat gefällt, während der Komplex des anderen Elementes den Austauscher durchläuft. Für die Trennung des Palladiums von Rh muß die Lösung vor Ausführung des Versuches mit etwas Natriumchlorid zur Trockne eingedampft werden (S. 107); bei Verwendung einer gealterten Rhodiumlösung ist die Trennung nicht vollständig, da dann ein Teil des Rhodiums als Oxydhydrat ausfällt. Pd wird mit 1 n Salzsäure abgelöst.

Ausführung. Die Lösung der Chlorokomplexe in 0,1 n Salzsäure (Gesamtvolumen 15—20 ml) wird über den Austauscher gegeben. Die Ablösung des Pd erfordert 100 ml 1 n Salzsäure.

e) Trennung des Palladiums von Rhodium, Iridium oder Platin durch Überführung des Palladiums aus dem Nitritokomplex in einen kationischen Amminkomplex an der Ammoniumform eines Kationenaustauschers

Austauscher. Amberlite IRC-50, Ammoniumform.

Aus einer Lösung, die Pd und eins der anderen 3 Elemente in Form der Nitritokomplexe enthält, wird nur Pd vom Austauscher gebunden, während sich Rh, Ir und Pt vollständig im Filtrat finden. Die Ablösung des Palladiums erfolgt mit 1 n Salzsäure.

Ausführung. Die Chlorokomplexsalzlösung wird zur Herstellung der Nitritokomplexe mit Natriumnitritlösung erhitzt (S. 107). Die neutrale Lösung mit einem Gesamtvolumen von 20 ml wird über den Austauscher gegeben. Durch Kochen des Filtrates mit Salzsäure werden die Chlorokomplexe von Rh, Ir bzw. Pt wiedergewonnen. Für die Ablösung von Pd genügen 100 ml 1 n Salzsäure.

f) Trennung des Palladiums von Rhodium und Iridium durch Überführung des Palladiums in einen kationischen Amminkomplex nach Bindung als Nitritokomplex am Anionenaustauscher

Austauscher. Permutit-ES, normal vernetzt, Hydroxylform.

Aus der neutralen Lösung der Nitritokomplexe von Rh, Pd und Ir werden alle 3 Komplexe gebunden. Die Elution von Pd erfolgt mit Ammoniaklösung, die von Rh und Ir mit Salpetersäure. Pt kann in diese Trennung nicht einbezogen werden, da es zum Teil mit Ammoniaklösung, zum Teil mit Salpetersäure ablösbar ist.

Ausführung. Die Ausgangsbedingungen sind die gleichen wie bei der vorhergehenden Trennung (e). Nacheinander werden 300 ml 1 n Ammoniaklösung zur Elution von Pd und 800 ml 1 n Salpetersäure zur Ablösung von Rh und Ir über den Austauscher gegeben.

g) Trennung des Palladiums von Rhodium, Iridium oder Platin durch Fällung des Palladiums auf einem mit Salicylaldoxim vorbeladenen Kationenaustauscher

Austauscher. Amberlite IRC-50, Säureform, mit Salicylaldoxim beladen.

Während die Chlorokomplexe der anderen 3 Elemente den Austauscher durchlaufen, fällt Pd als organische Komplexverbindung auf dem Austauscher aus und wird mit 7 n Salzsäure abgelöst. Rh, Ir bzw. Pt enthalten Spuren Pd.

Ausführung. Die 0,1 n salzsaure Lösung der Chlorokomplexe (Gesamtvolumen 20 ml) wird über den Austauscher gegeben, der zuvor mit einer alkoholischen Lösung von Salicylaldoxim behandelt wurde. Die Ablösung des Pd erfordert 100 ml 7 n Salzsäure.

2. Dreistofftrennungen

Die Dreistoffsysteme Rh-Pd-Ir, Rh-Pd-Pt und Pd-Ir-Pt lassen sich nach folgenden Methoden trennen:

a) Rhodium-Palladium-Iridium

Austauscher. Amberlite IR-4B, Chloridform.

Die Lösung der Hydroxo- bzw. Hydroxochlorokomplexe in 0,1 n Natronlauge wird über den Austauscher gegeben. Nacheinander werden Rh mit 1 n Essigsäure, Ir mit 1 n Natronlauge und Pd mit Diacetyldioxim und Ammoniaklösung eluiert. Bezüglich der Reinheit der getrennten Elemente ist das Ergebnis das gleiche wie bei den Zweistofftrennungen.

Die Einbeziehung von Pt in diese Trennung scheitert an der großen Bindungsfestigkeit des $[PtCl_6]^{2-}$-Ions am Austauscher. Da die herkömmlichen Elutionsmittel versagen, bleibt zur Wiedergewinnung des Elementes nur das Veraschen des Austauschers übrig. Außerdem werden 5% des Platins nicht gebunden und finden sich beim Rh.

Ausführung. Die Bedingungen sind die gleichen wie bei den betreffenden Zweistofftrennungen (c, S. 112).

b) Rhodium-Palladium-Platin

Austauscher. Amberlite IRC-50, Natrium- oder Ammoniumform; Permutit ES, schwach vernetzt, Chloridform.

Mit Hilfe des Kationenaustauschers wird zunächst Pd von Rh und Pt abgetrennt. Rh und Pt befinden sich im Filtrat, Pd wird mit 1 n Salzsäure eluiert. Die Trennung des Rhodiums von Pt erfolgt am Anionen-

austauscher, von dem zunächst Rh mit 2 n Salzsäure, anschließend Pt mit Natriumsulfit und 7 n Salzsäure abgelöst werden. Mit dem Rh werden Spuren Pt eluiert.

Ausführung. Die Trennung des Palladiums von Rh und Pt erfolgt wie unter d) S. 113 beschrieben. Das Filtrat, das Rh und Pt enthält, wird mit einigen Millilitern 1 n Salzsäure erhitzt und nach dem Abkühlen über den Anionenaustauscher gegeben. Die Elution ist unter b) (S. 111) beschrieben.

c) Palladium-Iridium-Platin

Austauscher. Amberlite IRC-50, Natrium- oder Ammoniumform; Permutit ES, schwach vernetzt, Chloridform.

Pd wird auf die gleiche Art von Ir und Pt getrennt, wie oben von Rh und Pt. Darauf folgt die Trennung des Iridiums von Pt am Anionenaustauscher, bei der zunächst Ir mit Eisen(II)-sulfat und 7 n Salzsäure, anschließend Pt mit Natriumsulfit und 7 n Salzsäure abgelöst wird. Das Iridiumeluat enthält Spuren Pt.

Ausführung. Es wird entsprechend den Angaben unter b) (S. 111) gearbeitet.

Die Trennung aller 4 Elemente unter alleiniger Anwendung von Austauschern würde im Vergleich zu den klassischen Methoden keine Vorteile bringen. Das wiederholte Eindampfen der Eluate zwischen den einzelnen Arbeitsgängen ist zeitraubend und führt zu stark salzhaltigen Lösungen, was sich bei den qualitativen Nachweisen und zum Teil auch bei den quantitativen Bestimmungen störend bemerkbar macht.

Bezüglich des Zeitbedarfes bieten die Trennungen der Platinelemente an Austauschern zwar keine Vorteile gegenüber den klassischen Trennverfahren, wenigstens bei der Anwendung größerer Mengen. Jedoch werden die durch chromatographische Methoden getrennten Elemente häufig in höherer Reinheit erhalten als nach den klassischen Verfahren. Neben der Anwendung auf kleine Mengen können die Austauscher also beispielsweise dort eingesetzt werden, wo die Elemente in sehr ungünstigem Mengenverhältnis vorliegen, etwa zur Abtrennung der letzten zehntel Prozente Iridium aus dem Rhodium, die nach den klassischen Methoden erhebliche Schwierigkeiten bereitet.

Zusammenfassung

Untersuchungen der Chloro-, Hydroxo- und Nitritokomplexe der Elemente Rhodium, Palladium, Iridium und Platin an Anionen- und Kationenaustauschern ergaben, daß das Verhalten der Komplexe weitgehend von Struktur der Ankergruppe, Beladungsform und Vernetzungsgrad der Austauscher abhängt. Aufbauend auf den Ergebnissen von Einzelversuchen wurde eine Reihe von Zwei- und Dreistofftrennungen erarbeitet.

Die vorliegende Arbeit wurde im Anorganisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin durchgeführt. Wir danken dem Direktor des Institutes,

Herrn Prof. Dr. G. Jander, für Unterstützung und Diskussion, und der Gesellschaft der Freunde der Technischen Universität, der ERP-Verwaltung sowie der Firma Heraeus, Hanau, für die Bereitstellung von Mitteln und Material.

Literatur

[1] Berg, E. W., u. W. L. Senn jr.: Analyt. Chemistry **27**, 1255 (1955); vgl. diese Z. **150**, 380 (1956). — [2] Blasius, E.: Chromatographische Methoden in der analytischen und präparativen anorganischen Chemie, Stuttgart 1958. — [3] Blasius, E., u. M. Fischer: diese Z. **177**, 412 (1960). — [4] Blasius, E., W. Preetz u. R. Schmitt: J. inorg. Nuclear Chemistry (im Druck). — [5] Blasius, E., u. U. Wachtel: diese Z. **142**, 341 (1954). — [6] Burstall, F. H., G. R. Davies, R. P. Linstead u. R. A. Wells: J. chem. Soc. (London) **1950**, 516; vgl. diese Z. **137**, 36 (1952/53). — [7] Busch, D. D., J. M. Prospero u. R. A. Naumann: Analyt. Chemistry **31**, 884 (1959); vgl. diese Z. **173**, 262 (1960). — [8] Cluett, M. L., S. S. Berman u. W. A. E. McBryde: Analyst **80**, 204 (1955); vgl. diese Z. **150**, 380 (1956). — [9] Fraser, H. J.: Amer. Mineralogist **22**, 1022 (1937). — [10] Fresenius, W. u. G. Jander: Handbuch der analytischen Chemie, 2. Teil, Band VIII b β, S. 113, Berlin 1951. — [11] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., System-Nr. 68, Teil A, S. 465, 468, 483 (1938). — [12] Hillebrand, W. F., u. G. E. F. Lundell: Applied Inorganic Analysis, S. 280. New York 1950, — [13] Kraus, F., u. H. Umbach: Z. anorg. allg. Chem. **180**, 42 (1929). — [14] Kraus, K. A., F. Nelson u. G. W. Smith: J. physic. Chem. **58**, 15 (1954). — [15] Kristjanson, A. M., u. M. Lederer: J. less-common Metals **1**, 245 (1959). — [16] MacNevin, W. M., u. W. B. Crummett: Analyt. Chemistry **25**, 1628 (1953); vgl. diese Z. **150**, 379 (1956). — [17] MacNevin, W. M., u. W. B. Crummett: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 323 (1954); vgl. diese Z. **145**, 301 (1955). — [18] MacNevin, W. M., u. M. L. Dunton: Analyt. Chemistry **29**, 1806 (1957); vgl. diese Z. **164**, 266 (1958). — [19] MacNevin, W. M., u. E. S. McKay: Analyt. Chemistry **29**, 1220 (1957); vgl. diese Z. **161**, 132 (1958). — [20] Meyer, J., u. M. Kawczyk: Z. anorg. allg. Chem. **226**, 297 (1936). — [21] Rexin, D.: Diss. TU Berlin 1959. — [22] Stevenson, P. C., A. A. Franke, R. Borg u. W. Nervik: J. Amer. chem. Soc. **75**, 4876 (1953). — [23] Wölbling, H.: Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 773 (1934); vgl. diese Z. **99**, 307 (1934).

Priv.-Doz. Dr. E. Blasius, Berlin-Charlottenburg 2, Hardenbergstr. 34 (Chemiegebäude)

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Röntgenanalyse und chemische Bindung. P. D. Zemany[1] zeigt experimentell, daß der *chemische Bindungszustand eines Elementes die Struktur und Lage seiner Röntgenabsorptionskante und ebenfalls die Wellenlänge und Intensität der Röntgenemissionslinien beeinflußt.* Mit einem General Electric XRD-5 Röntgenspektrometer in Beugungsaufstellung mit einer CA 7 Kupferröhre (50 kV, 50 mA), 3° Divergenzspalt und 0,05° Zählrohrspalt und Topaskristall hat der Verf. das Absorptionsspektrum in der Umgebung der Mangankante bei etwa 1,9 Å für *Kaliumpermanganat* und *Mangansulfat* registriert. Die Proben, mit den Manganlösungen getränktes Kondensatorpapier, wurden als Filter in den Strahlengang gebracht. Die Diagramme

lassen deutlich Unterschiede in der Lage und der Form der Absorptionskante zwischen den beiden Manganverbindungen erkennen. Der Verf. weist darauf hin, daß solche Unterschiede sich bei der Analyse auf die Intensitäten der K-Emissionslinien auswirken können. Mit demselben Spektrometer in Aufstellung für die Emissionsanalyse, Natriumchlorid- bzw. Topaskristall, SPG-4 Durchflußzähler, mit 8,8 cm langer 5 mil Sollerblende und einer Machlett AEG 50-S Wolframröhre (50 kV, 50 mA) hat der Verf. weiter die *Lage der Schwefel-Kα-Linie* an *Natriumsulfid*, *Schwefel*, *Natriumthiosulfat*, *Natriumsulfit* und *Natriumsulfat* gemessen und kann Unterschiede nachweisen. Ähnliche Ergebnisse liegen auch für die Mangan-K-β-Linie in der zweiten Ordnung bei etwa 143° vor. Die Verschiebungen liegen in der Größenordnung von einigen hundertstel Grad für $2\,\theta$.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 595—597 (1960). General Electric Co., Schenectady, N.Y. (USA). F. Rosendahl

In einer Arbeit über die Lösungsspektralanalyse im kondensierten Funken mit Hilfe einer rotierenden Funkenstrecke berichten W. Guttmann und H. Becker[1] über vergleichende Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit verschiedener lösungsspektralanalytischer Verfahren. Nachdem ältere Versuche von W. Guttmann[2] zum Einsprühen der Analysenlösung in eine Funkenentladungsstrecke mit Hilfe eines „Substanzapplikators" hohe mittlere Fehler ergeben hatten, wird ein Verfahren entwickelt, bei dem ein Sprühnebel der Analysenlösung gegen die untere Elektrode einer Funkenstrecke gerichtet ist, die von der oberen Elektrode umkreist wird. Zum Vergleich des Verfahrens von Scheibe-Rivas, der Kohlerädchenmethode, des alten Sprühverfahrens mit Substanzapplikator und der neuen rotierenden Funkenstrecke benutzen die Verff. ein Lichtelektrometer von RSV, welches mit einer geeigneten Schreibvorrichtung versehen wurde, so daß die Linienintensitäten in Abhängigkeit von der Zeit registriert werden konnten. Die Auswertung ergibt, „daß die beschriebene rotierende Funkenstrecke Meßwerte liefert, die in ihrer Streubreite mindestens so gut sind, wie die mit dem Kohlerädchen gewonnenen Ergebnisse. Die Reproduzierbarkeit ist bei der rotierenden Funkenstrecke eindeutig besser".

Das vorstehend beschriebene Anregungsverfahren verbessern W. Guttmann, H. Becker und G. Müller-Uri[3] noch für die *Lösungsspektralanalyse mit zwei rotierenden Elektroden*. Hierbei stehen die Achsen zweier rotierender Elektroden unter stumpfem Winkel gegeneinander geneigt, und so angeordnet, daß zwischen ihnen die Entladung eines Feussnerschen Funkenerzeugers annähernd horizontal überspringt. In diese Entladung wird nun von unten her ein Flüssigkeitsnebel eingesprüht. Durch die Rotation der Elektroden konnten die Verff. eine Verbesserung der Anregungsbedingungen und eine wesentlich höhere Empfindlichkeit bei gleich guter Reproduzierbarkeit wie bei der einfach rotierenden Funkenstrecke feststellen.

[1] Chem. Techn. **12**, 77—81 (1960). Dtsch. Akad. Wiss., Berlin. — [2] Chem. Techn. **10**, 706 (1958). — [3] Naturwissenschaften **47**, 128—129 (1960). Dtsch. Akad. Wiss., Berlin. J. van Calker

Die Ultraviolettspektroskopie mit polarisiertem Licht behandeln F. Dörr und M. Held[1] in einem Übersichtsreferat. Die Zuordnung einer Absorptionsbande in einer Molekel wird wesentlich erleichtert, wenn man außer der Energie (Frequenz) und Intensität der Bande auch die räumliche Orientierung des zugehörigen Elektronenoscillators in der Molekel kennt. Nach einer kurzen Einführung in die Natur des Elektronenoscillators werden zunächst die indirekten Methoden zur Bestimmung der Orientierung von Elektronenoscillatoren angegeben; sie beruhen auf Modellbetrachtungen und den Aussagen aus skalaren Meßgrößen. Die direkten Methoden verlangen die Verwendung von polarisiertem Licht sowie die Kenntnis der

räumlichen Orientierung der absorbierenden oder emittierenden Molekeln. Es werden Beispiele für Messungen an Kristallen, orientierter Adsorption, Strömungsausrichtung, Spreitung und elektrischer sowie magnetischer Orientierung beschrieben. Ausführlich wird die Fluorescenzpolarisation bei Erregung mit polarisiertem Licht behandelt. Voraussetzung dafür ist, daß die Molekeln in zähen oder festen Lösungen, d. h. bei tiefer Temperatur fluorescieren. Das trifft für die meisten organischen Verbindungen zu. Die Fluorescenzpolarisation ist eine charakteristische Eigenschaft einer Verbindung. Man kann daraus auf die Elektronenkonfiguration der Molekeln in den angeregten Zuständen schließen. Diese Kenntnis ist für das Verständnis der Reaktionseigenschaften der Molekeln und besonders ihrer Photochemie von großer Bedeutung.

[1] Angew. Chem. **72**, 287—294 (1960). Physikal.-chem. Inst. T.H. München.
H. Specker

Über die automatische Registrierung von derivativen Ultraviolettspektren („derivative ultraviolet spectra") berichten E. C. Olson und C. D. Alway[1]. Verff. geben das Schaltschema eines relativ einfachen Zusatzgerätes für das Cary-Spektrophotometer, Modell II, an. Sie untersuchen die Wirkung der Struktur auf „derivative ultraviolet spectra" bezüglich des $n \rightarrow \pi$ Überganges und zeigen an Hand einiger *Steroide*, daß es unter anderem möglich ist, zwischen α- und β-Epimeren zu unterscheiden. Die Resultate sind in Kurven zusammengestellt.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 370—373 (1960). The Upjohn Co., Kalamazoo, Mich. (USA). E. Müller, Würzburg

Die Erweiterung der Differentialphotometrie auf Mehrkomponentensysteme beschreiben S. D. Ross und D. W. Wilson[1] in Fortsetzung einer früheren methodischen Arbeit[2] zur differentialphotometrischen Bestimmung nur einer Komponente. Analysenbeispiele sind angegeben für die Zweikomponentensysteme *Nickel-Kobalt*, *Nickel-Kupfer*, *Nickel-Chrom* und *Kupfer-Chrom*; für Lösungen mit drei Bestandteilen sind *Nickel-Kobalt-Kupfer*, *Nickel-Kupfer-Chrom* und *Nickel-Kobalt-Chrom* in synthetischen Mischungen und Legierungen quantitativ bestimmt. Die benutzten Wellenlängen in perchlorsaurer Lösung sind für Nickel 393 und 720 nm, für Kobalt 510 nm, Kupfer 815 nm und Chrom 410 und 580 nm. Die Berechnung der Gehalte wird bei bekannter Molarextinktion der einzelnen Bestandteile in üblicher Weise durchgeführt. Die Standardabweichung ist bei den angegebenen Beispielen $\pm$ 0,2%.

[1] Analyst **85**, 276—278 (1960). Department of Chemistry, Sir John Cass College, London, E.C. 3 (England). — [2] Ross, S. D., u. D. W. Wilson: Analyst **85**, 51 (1960); vgl. diese Z. **177**, 357 (1960); dort die methodischen Einzelheiten.
H. Specker

Die photometrische Titration von schwachen Basen in nichtwäßrigen Lösungsmitteln behandeln L. E. I. Hummelstedt und D. N. Hume[1]. Grundlage des Verfahrens ist die Änderung der Absorption organischer Basen bei der Protonenaufnahme. Als Titerlösung dient eine 0,5 m Perchlorsäure in wasserfreier Essigsäure bei Basen, deren pK > 10 ist, bei stärkeren Basen eine 0,5 m Perchlorsäure in Acetonitril. Dasselbe gilt für die Lösungsmittel der zu titrierenden Basen. Vorgelegt werden 100—110 ml Lösung. Die Konzentration der Basen ist etwa 0,01 m. Dadurch werden wegen der 50fach höheren Konzentration der Perchlorsäure nur 1—3 ml Titerlösung verbraucht, wodurch der Verdünnungseffekt bei der photometrischen Endpunktsbestimmung vernachlässigbar klein wird. Zur Durchführung der Titration stellt man auf die für die entsprechende Base charakteristische Wellenlänge ein und trägt in bekannter Weise die Änderung der Extinktion gegen die verbrauchte Menge Säure auf. Für die Titration von zwei Basen nebeneinander mißt man vorteil-

haft bei einer Wellenlänge, bei der sich die Extinktion der stärkeren Base bei der Salzbildung nicht ändert. Sobald der Neutralpunkt dieser Base erreicht ist, fällt oder steigt die Extinktion der zweiten schwächeren Base bis zum Äquivalenzpunkt. Aus den Kurvenästen sind beide Gehalte abzulesen. Als Beispiel ist unter anderem die Titration einer *Mischung von 2-Methyl-5-nitroanilin und 4-Methyl-2-nitroanilin* bei 522 nm angegeben. Eine Mischung aus 4 Basen läßt sich titrieren, indem man zunächst bei einer Wellenlänge die beiden stärkeren Basen titriert und dann auf eine andere Wellenlänge umschaltet, bei der sich die Absorption der beiden anderen Basen bei der Neutralisation am stärksten ändert. Auf die Weise kann man *Di-n-butylamin, N,N-Diäthylamin (337 nm), Anilin und o-Chloranilin (323 nm) nebeneinander* in Acetonitril bestimmen. Verff. weisen besonders darauf hin, daß die photometrische Indizierung der potentiometrischen in den hier angegebenen Beispielen erheblich überlegen ist.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 576—581 (1960). Inst. Techn., Cambridge, Mass. (USA).
H. Specker

Zum Nachweis der Adsorption und Desorption von organischen Verbindungen an Chromatographiesäulen aus Silicagel hat M. Blumer[1] einen Apparat konstruiert, der die Temperatureffekte bei der Ad- oder Desorption nachzuweisen gestattet. Bei Pentan-Benzol- und Benzol-Acetongemischen treten dabei relativ große Temperaturdifferenzen von bis zu 10° C auf. Die im Original beschriebene Apparatur erlaubt es aber auch, wesentlich geringere Temperatureffekte zu erfassen und so den Nachweis von Ad- und Desorptionsschritten bei der Säulenchromatographie zu ermöglichen.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 772—776 (1960). Exploration and Production Div., Shell Developm. Co., Houston, Texas (USA). Klaus Brodersen

Gaschromatographie. *Über die Verwendung von Capillarsäulen zur Gaschromatographie* berichten A. Zlatkis und H. R. Kaufman[1]. Verff. empfehlen 30 cm lange Nylonsäulen von 0,5 und 0,8 mm ⌀, die durch langsames Durchsaugen der 10 gew.-%ig in Methylenchlorid oder Pentan gelösten flüssigen Phase (Squalan, Hexadecan, Isochinolin) überzogen werden. Derartig dimensionierte Kolonnen erlauben das Aufgeben von 1 bzw. 2 mg Probe, wobei bei Kohlenwasserstoffen (C_2—C_7) theoretische Bödenzahlen bis zu 250000 erhalten wurden.

[1] Nature (London) **184**, 2010 (1959). Dept. of Chemistry, Univ. Houston, Tex. (USA). H. Garschagen

Z. Böhm[1] beschreibt einen *Analogintegrator zu einem Gaschromatographen.* Funktion und Aufbau gehen aus einem Schaltbild und einer Tabelle hervor. Hauptteile des Gerätes sind ein Niederfrequenzgenerator, ein Reaktanzkreis und eine Vorrichtung, die das Drucken der ermittelten Zahlen erlaubt. Erfahrungen mit dem Gerät werden mitgeteilt.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **3**, 265—272 (1960). Inst. Erdölforsch., Brno (ČSR). D. Jentzsch

Papierchromatographie. *Eine neue Methode zur Anreicherung von Ionen für die Papierchromatographie* empfiehlt A. Lewandowski[1]. Es werden hierzu Ionenaustauscherpapiere benutzt, d. h. Papiere, die für Kationen mit Sulfo- oder Carboxylgruppen enthaltenden Kationen, für Anionen mit einem Anionit von mittlerer Stärke imprägniert sind. Die Papiere sind von H. Witkowski[2] sowie von A. Lewandowski und J. Ignasiak[3] bereits beschrieben worden. Man verwendet 10 × 1 cm-Streifen, die in einer Kammer in 1—2 ml der Flüssigkeit eintauchen, aus der die Ionen angereichert werden sollen und die sich in passenden Vertiefungen einer

Glasplatte befindet. Die Flüssigkeit steigt langsam hoch, im unteren Teil verbleiben je nach der Imprägnierung alle oder nur einige Ionen. Die aufwärts gewanderte Flüssigkeit wird oben von einer Ligninschicht aufgesaugt. Die Zone mit den deponierten Ionen dient später als Startlinie für das anzufertigende Chromatogramm. Zur Entwicklung benutzt man Lösungsmittelsysteme, die den im Papier befindlichen Ionenaustauscher regenerieren. Man wählt daher im Falle von Anioniten Systeme, die u. a. Kaliumhydroxyd oder Ammoniak, im Falle der Kationiten solche, die genügend konzentrierte Salzsäure enthalten. Das an Ionen angereicherte Stück bringt man mit Streifen gewöhnlichen Whatmanpapiers Nr. 1 oder 4 in Kontakt und taucht diese Streifen in das Lösungsmittel ein. — Zur Anreicherung mehrwertiger Ionen eignen sich besonders Harze mit Carboxylgruppen. Für Alkaloide wählt man Ionenaustauscher mit Sulfogruppen. In besonderen Fällen kann man den Ionenaustauschern sekundäre Eigenschaften erteilen. So läßt sich Kationenaustauscherpapier in der Silberform zur Fixierung von Bromid- und Jodidionen verwenden, die Bariumform dient zum Festhalten von Sulfat, die Kupferform zu dem von Hexacyanoferrat(II). Die Hexacyanoferrat(II)-Form ist zur *Analyse von biologischem Material* geeignet, da sie Spurenelemente bindet und von den Aschenbildnern (Ca, Mg, K und Na) abtrennt. Die Hexacyanoferrate(II) zerlegt man mit alkalischer Lösung und nach dem Auswaschen der Papierstreifen mit Wasser kann das angesäuerte Lösungsmittel benutzt werden. — Beispiele belegen die Möglichkeit der Ionen-Anreicherung auf das 1000fache, etwa beim *Chromatographieren von Ni-, Co-, Cu- und Fe-haltigen Lösungen*, die auf dem gleichen Kationenaustauscherpapierstreifen mit einem Gemisch von Butanol-Aceton-konz.Salzsäure-Wasser (40:30:20:10) entwickelt werden. Ferner wird die *Trennung eines Gemisches von Lupinin und Spartein* mit Hilfe des Systems Butanol-konz. Salzsäure-Wasser (60:20:20) auf einem Kationenaustauscherpapier nach Anreicherung von 10 μg der Alkaloide angeführt. Ein weiteres Beispiel betrifft die *Trennung der Cl-, Br-, J- und HPO_4-Ionen*, die auf einem Anionenaustauscherpapier angereichert worden sind.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 545—550 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Univ. Poznań (Polen). — [2] Roczniki Chem. **30**, 549 (1956). — [3] Roczniki Chem. **30**, 559 (1956). H. Freytag

Zum Sichtbarmachen von Kationen auf Papierchromatogrammen arbeitete A. Lewandowski[1] zwei einfache Methoden aus. Die eine betrifft jene Kationen, die mit Natriumcarbonat unlösliche Niederschläge liefern, die zweite beruht auf der Reaktion mit Kaliumhexacyanoferrat(II). — *Carbonatmethode.* Man taucht das getrocknete Chromatogramm 10 sec lang in eine 1 n Natriumcarbonatlösung und wäscht sofort in fließendem Wasser den Überschuß aus. Hierauf trocknet man oberflächlich mit gewöhnlichem Filterpapier ab und besprüht nun mit einer gesätt. Natriumsulfatlösung, der vorher eine 0,1%ige Indicatorlösung (Bromthymolblau, Phenolrot oder Bromkresolpurpur) zugefügt worden ist. Die Flecken nehmen nach wenigen Sekunden die alkalische Farbe oder wenigstens die Umschlagsfarbe des Indicators an. Die meisten der untersuchten mehr als 40 Kationen geben diese positive Reaktion. Am besten lassen sich die Ba-, Sr-, Ca- und Mg-Flecken sichtbar machen. Die Empfindlichkeit des Nachweises dürfte in allen eindeutig positiven Fällen gleich sein (3 μg Ba in einem 5 mm-Fleck). Sie ist vom benutzten Indicator abhängig. Störend wirken nicht genügend ausgewaschenes Natriumcarbonat oder im Papier verbliebene Reste Leitungswasser. Der Untergrund läßt sich durch Essigsäuredämpfe aufhellen. Die Alkaliionen, das Ammoniumion, die als beständige Anionen auftretenden Metalle geben keine positive Reaktion, Uranylion und $HgCl_2$ reagieren schwach. — *Cyanoferrat(II)-Methode.* Man taucht das Chromatogramm für 10 sec in eine angesäuerte 0,1 m Lösung von Kaliumhexacyanoferrat(II),

wäscht in fließendem dest. Wasser aus und überträgt für 20 sec in eine 1 n Lösung von Eisen(III)-chlorid oder Kupfersulfat. Die Fe-, Cu-, UO_2- und Mo-Flecken färben sich sofort. Man schließt Spülen mit dest. Wasser an. Die besten Ergebnisse erhält man bei Ag, Bi, Cu, Cd, Sn, Mo, V, Ni, Co, Mn, Zn, Th und UO_2. Die Flecke lassen sich nach der Art der Färbung einigermaßen unterscheiden (Tabelle im Original). Negative Reaktionen geben As, Cr, Al, Be, Ce, Erdalkalien und Alkalien.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 539—544 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Univ. Poznań (Polen). H. Freytag

Über die Aufbewahrung von Papierchromatogrammen, die mit Ninhydrin entwickelt worden sind, berichtet A. J. Woiwod[1]. Die Farbflecke, die bei normaler Lagerung schnell verblassen, bleiben bis zu 3 Monaten unverändert, wenn man die Chromatogramme in Polyäthylenbeuteln im Dunkeln bei 4° C aufbewahrt. Das Ninhydrinreagens wird hergestellt durch Lösen von 200 mg Ninhydrin in 0,2 ml Collidin und Auffüllen mit Chloroform auf 100 ml.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **3**, 278 (1960). Wellcome Res. Lab., Biol. Div., Beckenham, Kent (England). Ursula Baumann

Theoretische Darstellung des Verlaufes von R_f-Werten als Funktion des p_H-Wertes in gepufferten Papierchromatogrammen. Bei der Trennung organischer Elektrolyte in Papierchromatogrammen mit gepufferter stationärer Phase läßt sich der vollständige Verlauf der Funktion $R_f = f(p_H)$ an Hand einiger weniger Messungen mit Hilfe eines von A. Waksmundzki und E. Soczewiński[1] angegebenen Diagrammes ermitteln. Das Diagramm — eine die Funktion $R_f = k \cdot r/[k \cdot r + 1 + (K_A/H^+$ oder $K_B/OH^-)]$ darstellende Kurvenschar mit verschiedenen Werten von $k \cdot r$ als Parameter — kann auch zur Ermittlung von Säure- und Basedissoziationskonstanten K_A bzw. K_B und von isoelektrischen Punkten benutzt werden (k = Verteilungskoeffizient der nichtdissoziierten Substanz, r = Querschnittverhältnis von mobiler und stationärer Phase). Wegen der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. Das Verfahren wurde an Chinolinderivaten geprüft.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **3**, 252—255 (1960). Med. Acad., Lublin (Polen). H. Hartkamp

G. G. Blake[1] beschreibt eine *Befeuchtungskammer*, die zusammen mit dem vom Verf. früher beschriebenen[2] Zonendetektor betrieben wird und dessen einwandfreie Funktion sichert. Einzelheiten des Aufbaues entnehme man dem Original. Bei der Benutzung des Gerätes können Störungen dadurch bewirkt werden, daß die Substanzflecken stärker hygroskopisch sind als das umgebende substanzfreie Papier, so daß die Grundlinie der Registrierkurve verzerrt wird.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 38—40 (1960). Chemistry Dept., Sydney Univ. (Australien). — [2] Blake, G. G.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 477 (1958); vgl. diese Z. **168**, 430 (1959). H. Hartkamp

Ein Gerät zur zentrifugal beschleunigten Papierchromatographie. Die papierchromatographische Trennung kurzlebiger Radioisotope (z. B. bei der *Lösung biochemischer Probleme*) scheitert an den verhältnismäßig langen Laufzeiten normaler Papierchromatogramme. Dieser Übelstand veranlaßte J. R. Tata und A. W. Hemmings[1] zur Konstruktion eines Gerätes zur zentrifugal beschleunigten Herstellung von Streifenchromatogrammen, die mit den üblichen Geräten (automatisches Zählgerät für Streifenchromatogramme) quantitativ ausgewertet werden können. Eine solche Auswertung ist bei der Rundfiltertechnik nicht ohne weiteres möglich. — Das Gerät besteht im wesentlichen aus einer flachen Aluminiumschale (50 cm ⌀, 5 cm Höhe), die auf eine vertikale, kugelgelagerte Welle montiert ist und über einen

Riemenantrieb von einem Elektromotor in mehr oder weniger rasche Umdrehung (150—400 U/min) versetzt wird. In der Mitte ist eine kleinere Schale (7 cm ⌀) angebracht, die mit passenden Rundfiltern gefüllt wird. Die Filter werden mit dem Laufmittel getränkt und dienen als Laufmittelreservoir. Die Chromatogrammstreifen werden diametral über die große Schale gelegt; ihre mittleren, über der kleinen Schale liegenden Teile werden mit einigen Rundfiltern abgedeckt, die wiederum mit dem Laufmittel getränkt werden. Es können bis zu 12 Streifen gleichzeitig aufgelegt werden. Ein Stempel an der Unterseite des das Ganze abschließenden Plexiglasdeckels drückt die Streifen auf das Laufmittelreservoir. Eine axiale Bohrung durch Deckel und Stempel erlaubt die Zufuhr weiteren Laufmittels. Die äußeren Enden der Papierstreifen werden zwischen dem mit einer Dichtung versehenen Deckel und dem umgebördelten Rand der Schale festgeklemmt. Der Deckel wird durch Klemmschrauben gesichert. Am Beispiel der Trennung einiger Farbstoffe wird gezeigt, daß die R_f-Werte nur wenig von der Rotationsgeschwindigkeit und der Laufzeit abhängen und sich auch wenig von den an stationären Chromatogrammen gemessenen Werten unterscheiden. Bei der Trennung und der anschließenden quantitativen Bestimmung radioaktiver Substanzen ergeben sich bedeutende Zeitersparnisse gegenüber der stationären Technik. Die Laufzeiten betragen nur 15—60 min.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **3**, 225—229 (1960). Nat. Inst. Med. Res., Mill Hill, London (Großbritannien). H. Hartkamp

Chromatographie anorganischer Ionen auf Cellulose. J. Fouarge und G. Duyckaerts[1] gelangen auf Grund von Untersuchungen des *papierchromatographischen Verhaltens* von *Alkalien*, *Erdalkalien* und *Seltenen Erden* in Laufmitteln aus Phenol + Salzsäure, Methanol, Methanol + Wasser, Methanol + Salzsäure und 12 n Salzsäure zu dem Schluß, daß nur im Laufmittel Phenol + Salzsäure die Trennung auf eine Verteilung zwischen zwei flüssigen Phasen zurückzuführen ist, während in den übrigen Systemen Adsorptions-Desorptionsgleichgewichte mitwirken oder sogar bestimmend werden. Die damit verbundene Umkehrung der R_f-Abstufungen kann als Folge der dehydratisierenden Wirkung der Salzsäure auf die Ionen und der mit steigendem Ionenradius abnehmenden Adsorptionswirkung der Celluloseoberfläche gedeutet werden.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **3**, 48—57 (1960). Lab. chimie analytique, Univ. de Liege (Belgien). H. Hartkamp

Eine Erweiterung der thermogravimetrischen Analyse ist die von P. L. Waters[1] beschriebene *Fraktionierungsanalyse*, bei der nicht nur der Gewichtsverlust, sondern auch die Zusammensetzung der entweichenden Stoffe bestimmt wird. Das Reaktionsgefäß ist durch eine Capillare mit dem Absorptionsgefäß verbunden, in dem einzelne Gase absorbiert oder auch mit geeigneten Reagentien umgesetzt werden können. Durch einen Kühlblock oder einen Ofen wird das Absorptionsgefäß auf konstanter Temperatur gehalten. — *Beispiele.* *$NaHCO_3$.* Die Probe wird bei 100°—225° C zersetzt und zunächst der gesamte Gewichtsverlust in üblicher Weise bestimmt. In einem zweiten Versuch wird das Wasser an Silicagel gebunden, so daß nur Kohlendioxyd entweichen kann. In einem dritten Versuch können auch H_2O und CO_2 absorbiert werden. Aus den Daten errechnet sich dann der Gehalt an H_2O und CO_2. — *Kohle.* Die Probe wird mit folgenden Varianten bis 735° C erhitzt: 1. Der gesamte Gewichtsverlust wird bestimmt. 2. Die bei 125° C nicht kondensierbaren Gase werden ermittelt. 3. Teer und Wasser werden absorbiert. 4. CO_2 und H_2S werden absorbiert. 5. Nur die permanenten Gase und Methan können entweichen. Aus der Differenz der einzelnen Wägungen ergeben sich dann die verschiedenen Komponenten. — *Flüchtige Kohlenwasserstoffverbindungen* können durch Oxydation mit CuO analysiert werden. Als erstes wird wieder der gesamte Gewichtsverlust bestimmt,

und bei der Analyse einer zweiten Probe wird dann das Wasser absorbiert. — Mit einer geeigneten Anordnung können Gase aufgefangen und volumetrisch gemessen werden. — Das Verfahren erlaubt auch, die Zersetzung visuell zu verfolgen, z. B. die Bildung von Wasser- und Öltröpfchen, von Teer und von H_2S durch Reaktion mit festem Bleiacetat.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 852—858 (1960). Coal Res. Section, Commonwealth Sci. and Ind. Res. Org., Sydney, New South Wales (Australien). G. Denk

Über Anwendungen der Elektrographie in der analytischen Chemie berichtet W. Wawrzyczek[1]. Der verwendete einfache Apparat ist in Abb. 1 wiedergegeben. Die Probe Pr ist ein *Metall, eine Legierung* oder ein gut leitendes *Mineral (Pyrit, Pyrrhotin, Galenit)*. Die Anode *A*, die an der Probe gut anliegen muß, kann ein Eisen-, Aluminium- oder Bleiblech sein oder (bei Mineralien mit unregelmäßiger Oberfläche) auch ein Silberdrahtnetz, das sich besonders gut anschmiegt. Als Kathode dient ein Aluminiumblech *Al*. Zwischen diesem und der Probe befindet sich das mit Elektrolytlösung getränkte Papier *P*, in das die nachzuweisenden Ionen aus der Oberfläche der Probe eintreten. — *Zum Nachweis von Co neben Fe oder Ni* wird das Papier mit 25%iger NH_4SCN-Lösung (gegebenenfalls mit Essigsäure schwach angesäuert) getränkt. Elektrolysiert wird 15—40 sec bei einer angelegten Spannung von 2 bis 4 V. Danach wird in Acetondampf entwickelt. Blaufärbung zeigt Co an. Besprüht man dann mit Dimethylglyoximlösung und entwickelt in NH_3-Dampf, so erkennt man *Ni (und Fe)* an der Rotfärbung. Die von Fe herrührende Rotfärbung verschwindet beim folgenden Einlegen des Papiers in gesätt. Oxalsäure- oder KF-Lösung. Ist nur Ni neben Fe nachzuweisen, wird das Papier von vornherein mit konz. KF-Lösung getränkt. *Zum Nachweis von Sn* verwendet man mit 5%iger Salzsäure getränktes Papier, das dann mit wäßriger Kakothelinlösung besprüht wird. Violettfärbung zeigt Sn an. Geringe Abänderungen der Reaktionen ermöglichen den gleichzeitigen Nachweis von Sn und Fe, Sn und Ni sowie Co und Sn. *Der Cu-Nachweis* erfolgt mit Cupron, *der Fe-Nachweis* mit $K_4Fe(CN)_6$. In der Originalarbeit sind ferner Elektrogramme von Pyrit, Pyrrhotin und Galenit abgebildet, außerdem wird über den Einfluß der Elektrolysedauer, des Druckes und der Passivierung (von Stahl) auf die Versuchsergebnisse berichtet.

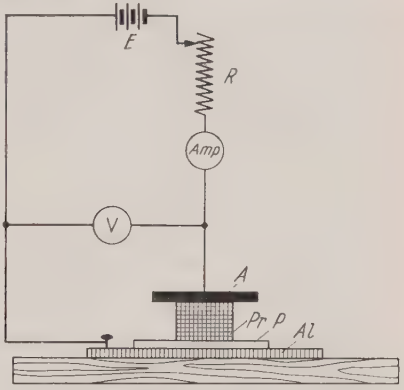

Abb. 1. Schema zur Elektrographie nach Wawrzyczek

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 891—902 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Landwirtsch. Hochsch. Olsztyn (Polen). A. Kurtenacker

Die Rolle der Neutronenaktivierungsanalyse bei der Lösung analytischer Probleme in der Kerntechnologie behandelt D. F. C. Morris[1] in einer Übersichtsarbeit, in der er kurz auf die Grundlagen der Methode, die erreichbaren Grenzempfindlichkeiten für eine größere Anzahl von Elementen und die Vorzüge der Aktivierungsanalyse vor anderen Analysenverfahren eingeht und einige Anwendungsbeispiele auf Reaktormaterialien anführt.

[1] Chem. Process Engng. **41**, 229—231 (1960). Brunel College of Technology, London (England). K. H. Neeb

Zur kontinuierlichen Messung der Radioaktivität geringer Flüssigkeitsströme schlagen W. J. Blaedel und E. D. Olsen[1] eine vollständig aus Teflon bestehende Meßzelle vor. In die Stirnseite einer Teflonscheibe von 3,6 cm ⌀ und 1,3 cm Dicke wird eine Spirale mit etwa 4 Windungen eingefräst (Tiefe der Fräsung 1,6 mm); Anfang und Ende der Spirale werden durch die Scheibe hindurchgeführt und dienen als Ein- bzw. Austritt für die Lösung. Auf die Spirale wird dann bei etwa 330° C ein dünner Film (0,02 mm) niedrigschmelzendes Teflon TEP (vollständig fluoriertes Copolymeres von Äthylen und Propylen) aufgesintert, darauf ein gleich dicker Film von normalem Teflon als Fenster. Die Verbindung zwischen den Teflonteilen ist so fest, daß die Zelle einen Druck von 1 m Wassersäule 24 Std lang ohne Schaden aushält. Auch monatelanger Gebrauch mit Durchflußraten bis zu 10 ml/min bewirkt keine Schwächung der Verbindung. Die Zählausbeute dieser 0,4 ml fassenden Zelle in Verbindung mit einem Endfensterzählrohr (Fensterstärke 3,5 mg/cm²) liegt für ^{65}Zn bei 0,2%, für ^{89}Sr bei 5,5% und für ^{45}Ca bei 0,2%; in einer zweiten Zelle mit dünnerem Fenster (0,01 mm) und 0,3 ml Fassungsvermögen bringen 0,005 μc ^{45}Ca noch 20 Imp./min über Nullrate. Verschiedene Elemente, die starke Fluoridkomplexe bilden, an ihrer Spitze Iridium, werden von Teflon stark adsorbiert; die dadurch hervorgerufene Kontamination der Zelle kann auch durch Waschen mit konz. Salzsäure nicht mehr völlig rückgängig gemacht werden.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 789—791 (1960). Chemistry Dept., Univ. Madison, Wis. (USA). K. H. Neeb

Eine Fehlermöglichkeit bei der Messung radioaktiver Proben führt F. Knappen[1] darauf zurück, daß insbesondere beim längeren Trockensaugen von Niederschlägen mit den Staubteilchen auch Aktivität auf das Filterscheibchen gelangt. Für die diesbezüglichen Untersuchungen wurde im Arbeitsraum eines Isotopenlabors mit einer mittelstarken Wasserstrahlpumpe 80 min lang Luft durch ein Filterscheibchen von 25 mm ⌀ (Schl. & Sch. Nr. 589³-Blauband) gesaugt. Die Aktivität dieses Scheibchens wurde dann unter einem Endfenster-Zählrohr (Glimmerfenster 1,44 mg/cm²) über längere Zeit verfolgt und mit der häufig gemessenen Nullrate verglichen. Während die Nullrate im Mittel 17 Imp./min betrug, lag die Anfangsaktivität auf dem Filterscheibchen bei etwa 100 Imp./min und näherte sich in einer typischen Abfallkurve nach etwa $2^1/_2$ Std dem Nullraten-Pegel. Diese Meßergebnisse wurden nach einer längeren Schönwetterperiode erhalten; die nach einer Nacht mit Regenfällen unter sonst gleichen Bedingungen auf dem Filterscheibchen erhaltene Aktivität lag dagegen nur 26 Imp./min über der Nullrate. Zur Vermeidung dieser Fehler wird vorgeschlagen, durch Absaugen hergestellte Meßpräparate vor der Messung mindestens $2^1/_2$ Std abklingen zu lassen.

[1] Landwirtschaftl. Forsch. **13**, 139—140 (1960). Institut f. Anatomie u. Physiologie d. Haustiere d. Univ. Bonn. K. H. Neeb

Ein γ-Absorptiometer für Laboranalysen der Schweren Elemente beschreiben W. L. Maddox und M. T. Kelley[1]. Die Abnahme der Strahlungsintensität eines radioaktiven Elementes, das Photonen niedriger Energie ausstrahlt (hier ^{241}Am), in relativ reinen Lösungen von Uran, Plutonium oder anderer Transurane ist ein Maß für die Konzentration der gelösten Elemente. Die angezeigte Spannung am Instrument ist der Absorption direkt proportional. — *Arbeitsweise.* Lösungen der Schweren Elemente (hier 28—40 mg U/ml als Uranylnitrat) werden in Küvetten mit einer Innenlänge von 4,1 cm zwischen Strahlungsquelle und Detektor gesetzt. Um die kurzzeitigen Schwankungen und die durchschnittliche Änderung (long term drift) der Dynodenspannung zu kompensieren, wurde als Untergrund eine Standardmetalllösung nach jeder Messung eingesetzt und innerhalb von 3 min ein Mittelwert der

Absorption gemessen. Die Absorptionsbeiträge anderer Verbindungen, z. B. H_2SO_4, HCl, HNO_3, Fe^{2+} . . . wurden durch Ermittlung der Absorption in Lösungen dieser Elemente bei verschiedenen Konzentrationen bestimmt; z. B. bewirkt eine Unsicherheit von 0,1 mol HNO_3/l einen Fehler von 0,06 g U/l. Die Reproduzierbarkeit der Werte wurde an Proben mit 33 g U/l gemessen: die Standardabweichung betrug 0,035 g U/l in einer 4,1 cm langen Küvette. — Die *Strahlungsquelle* wurde nach Angaben von Milham[2] gebaut. 10 mg ^{241}Am als Trifluorid wurden benutzt. Als Detektor diente ein mit Thallium aktivierter NaJ-Scintillationskristall in Verbindung mit einem RCA 5819 Photomultiplier. Die Schaltskizze der elektronischen Ausrüstung ist eine verbesserte Anordnung nach Sweet[3]. Als Anzeigegerät diente ein modifizierter 50 mV single-point Brown-Electronic strip chart recorder (Type 153).

[1] Talanta (London) **3**, 172—176 (1959). Oak Ridge Nat. Lab., Tenn. (USA). — [2] Milham, R. C.: A.E.C. Res. Develop. Rep., DP-173 Aug. 1953. — [3] Sweet, M. H.: J. Soc. Motion Picture and Television Engineers, 1950, **54**, 35—62.

R. Hönigschmid-Grossich

Berechnungsgrundlagen für die Einfach-Explosionsgasanalyse. J. H. Robertson[1] nahm an, daß zur Unterscheidung von bestimmten und unbestimmten Systemen viel einfachere Regeln als die von De Voldere und De Smet aufgestellten gelten, und beobachtete in verschiedenen Gasgemischen das Verhältnis der Volumkoeffizienten der einzelnen Komponenten bei der Explosionsgasanalyse zueinander. In Anwesenheit von Stickstoff oder einer stickstoffhaltigen Verbindung kann bei der Explosionsreaktion jedes der Volumina, also Volumen des betreffenden Gases im Gemisch (1), Volumen des verbrauchten Sauerstoffs (2), Volumen des gebildeten Kohlendioxyds (3) und Kontraktion (4) durch die anderen 3 Volumina ausgedrückt werden, z. B. a Vol. Methan in einem Gasgemisch brauchen 2 a Vol. Sauerstoff, um a Vol. Kohlendioxyd zu bilden, wobei die Kontraktion 2a beträgt. Oder: x Vol. C_2H_4 brauchen 3 x Vol. Sauerstoff, um 2 x Vol. Kohlendioxyd zu bilden, bei einer Kontraktion von 2 x. Für ein Gasgemisch, das Stickstoff oder stickstoffhaltige Substanzen enthält, wird der Begriff des Stickstoffindex eingeführt, der als Summe der Volumenkoeffizienten in den Volumengleichungen für (1) bis (4) definiert wird. Das Stickstoffvolumen ist dann gleich N-Index · 2/n, wobei n die Zahl der Stickstoffatome im Molekül ist. Zum Beispiel gelten für a Volumina N_2O in einem Gasgemisch — 0,5 a Volumina Sauerstoff, es entsteht kein Kohlendioxyd, die Kontraktion beträgt — 0,5 a Volumina und der Stickstoffindex ist a. Oder: Für x Volumina HCN im Gasgemisch braucht man 1,25 x Volumina Sauerstoff, es entstehen x Volumina Kohlendioxyd, die Kontraktion ist 0,75 x Volumina und der Stickstoffindex 0,5 x. Wenn sich die Zusammensetzung von 3 oder mehr Komponenten in einem System nur durch eine oder mehrere gleiche Gruppen unterscheidet, ist das System unbestimmt, z. B. H_2, CH_4, C_2H_6, C_3H_8; oder C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6. Das gleiche gilt für ein System, in dem die Zahl der Stickstoffatome/Molekül dieselbe ist, z. B. N_2, N_2O, N_2H_4. Auch Isomere oder Verbindungen, die sich in ihrer Zusammensetzung nur durch H_2O unterscheiden, sind unbestimmt, z. B. $(CH_3)_2O$, CH_3CH_2OH oder C_2H_2, CH_3CHO. Ebenso ist das System unbestimmt, wenn die Zusammensetzung einer Komponente durch andere Komponenten ausgedrückt werden kann ohne Veränderung der Molekülzahlen, z. B. $2\,C_2H_4 = C_2H_6 + C_2H_2$; oder $2\,HCN = C_2H_2 + N_2$.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 728—729 (1960). Dep. Chem. Univ. of Tennessee, Knoxville, Tenn. (USA). Liselott Johannsen

Zur Ausführung von Redoxreaktionen unter Benutzung von Ionenaustauschern schlagen L. Erdey, J. Inczédy und I. Markovits[1] erneut vor, Redoxsysteme an passende Austauscher zu binden und die Lösung mit dem zu oxydierenden bzw. zu reduzierenden Stoff darüberlaufen zu lassen. So wird an einen Kationenaustauscher

gebundenes Eisen(III)-ion durch Ascorbinsäure reduziert, und nach der Elution des gebildeten zweiwertigen Eisens durch Schwefelsäure wird es permanganometrisch bestimmt. Durch Zinn(II)-chlorid, das aus salzsaurer Lösung an einen Anionenaustauscher gebunden wird, kann Eisen(III)-ion reduziert werden. Hierbei bleibt das entstehende Eisen(II)-ion in Form eines anionischen Chlorokomplexes am Austauscher haften, und es kann durch 3 n Salzsäure eluiert und in diesem Eluat cerimetrisch bestimmt werden. Das ziemlich umständliche Verfahren bietet kaum Vorteile gegenüber gewöhnlichen Redoxreaktionen und ist demjenigen mit bekannten Redox-Austauscher-Systemen[2] erheblich unterlegen.

[1] Talanta (London) **4**, 25—32 (1960). Techn. Univ. Budapest (Ungarn). — [2] Vgl. Sansoni, B.: Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **57**, 213 (1953); Naturwissenschaften **46**, 228 (1959); Chem. Techn. **10**, 580 (1958). R. Klement

Die Fällung von Metalloxinaten aus homogener Lösung läßt sich nach E. D. Salesin und L. Gordon[1] durch Hydrolyse des *Essigesters von 8-Hydroxychinolin* in acetatgepufferter Lösung ausführen, wobei gut ausgebildete, leicht filtrierbare Kristalle von Oxinaten der Kationen Mg^{2+}, Al^{3+}, Zn^{2+}, UO_2^{2+}, Th^{4+}, Fe^{3+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+}, Mn^{2+} *und* Cd^{2+} erhalten werden. — Zur *Darstellung des 8-Acethydroxychinolins* werden 77,5 g Oxin mit 200 ml Essigsäureanhydrid erhitzt, bis die zunächst dunkle Lösung nahezu farblos ist. Aus der Lösung werden bei 125—145° C die Beimischungen abdestilliert. Der Rest wird zur weiteren Reinigung bei 195 bis 205° C bei 35 mm Hg überdestilliert. Das bei Zimmertemperatur nach einigen Stunden erstarrte Produkt wird in möglichst wenig Isopropyläther gelöst. Die Lösung wird mit n-Heptan verdünnt, filtriert und mit Trockeneis-Aceton auf —78° C gekühlt. Die ausgeschiedenen Kristalle werden filtriert und an der Luft getrocknet. Der Schmelzpunkt liegt nach 2 maliger Umkristallisation bei 56,2—56,5° C. Das IR-Spektrum der Verbindung wird mitgeteilt.

[1] Talanta (London) **4**, 75—77 (1960). Case Inst. of Technol., Cleveland, Ohio (USA). G. Denk

---

III. Analyse organischer Stoffe

2. Qualitative und quantitative Analyse

Einen qualitativen Nachweis für Olefine geben J. G. Sharefkin und A. Ribner[1] an. Das Olefin wird ozonisiert und das Ozonid zu den entsprechenden Carbonylverbindungen zersetzt. Diese werden mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin nachgewiesen. Zur Ozonolyse wird ein einfaches, selbstgebautes Gerät benützt. — *Apparatur.* Je 4 Aluminiumplatten eines Drehkondensators werden auf einem Eisenbolzen im Abstand von 2 cm befestigt. Zur Einhaltung der Distanz dienen 2 cm lange Rohrstücke aus Aluminium. Zwei solcher Plattensätze werden konträr auf eine Bakelit-Grundplatte (10×14 cm) montiert; sie dürfen sich nicht berühren. Jeder Plattensatz wird mit einer isolierten Zuführungsleitung verbunden. Diese Vorrichtung gibt man in ein Glasgefäß, das man aus Glasplatten angefertigt hat (2 Glasplatten von 12×12 cm und 4 Glasplatten von 12×14 cm). Das Glasgefäß besitzt eine Zu- und Ableitung für Luft bzw. Sauerstoff. Zur Ozonerzeugung verbindet man die Zuführungsleitungen mit einem Induktorium. — *Arbeitsweise.* Man trägt 0,1 g Olefin in 2,5 ml einer 0,05 m Dinitrophenylhydrazinlösung, die 2 n an Salzsäure (in Methanol) ist, ein und leitet ozonhaltige Luft durch. Nach einigen Minuten gibt man 1 Tr. des Reaktionsgemisches in 2 ml 2 n Kalilauge (in Methanol). Bei Anwesenheit

von Olefinen in der Probe entsteht eine Rotfärbung. Da gewisse Alkene mit Sauerstoff allein Peroxyde geben, die ebenfalls mit dem Reagens reagieren können, führt man einen Parallelversuch mit Luft durch.

[1] J. chem. Educat. **37**, 296—297 (1960). Brooklyn Coll., Brooklyn 10, N.Y. (USA). G. KAINZ

Organische Schwefelverbindungen identifizieren C. J. THOMPSON, H. J. COLEMAN, C. C. WARD und H. T. RALL[1] im *Mikromaßstab*, indem sie die Verbindungen entschwefeln und die entstandenen Kohlenwasserstoffe gaschromatographisch trennen. Zur Entschwefelung wird die Substanz durch ein mit einem Katalysator aus 0,5% Palladium auf aktiviertem Aluminiumoxyd gefülltes Aluminiumrohr geleitet. Das Aluminiumrohr wird im elektrischen Ofen auf 150—200° C geheizt. Etwa 1 μl Analysensubstanz wird zusammen mit 40 ml Wasserstoff je Minute über den Katalysator geleitet, und die entstandenen Kohlenwasserstoffe werden am Ende des Aluminiumrohres in Kühlfallen (mit Trockeneis gekühlt) oder in U-Rohren (mit flüssiger Luft gekühlt) aufgefangen. Die Kohlenwasserstoffe werden dann gaschromatographisch an 1,8 bzw. 4,5 m-Säulen mit Siliconöl DC 550 auf Schamottemehl getrennt und durch Vergleich der Retentionsvolumina mit Vergleichskohlenwasserstoffen identifiziert. Auf diese Weise sind analysiert worden: *Methyl-heptylsulfid* als n-Heptan, *Isopropyl-cyclopentylsulfid* als Cyclopentan, *Amylcyclohexylsulfid* als Pentan und Cyclohexan, *3-Hexanthiol* als Hexan, *Cyclohexanthiol* als Cyclohexan, *3-Methylthiacyclohexan* als 2-Methylpentan, *2,5-Diäthylthiophen* als Octan, *Benzthiophen* als Äthylcyclohexan, *2-Methylbenzthiophen* als Propylcyclohexan, *3-Methylbenzthiophen* als Isopropylcyclohexan. — Auf diese Weise sind auch Gemische von Schwefelverbindungen analysiert worden. In manchen Fällen treten neben den erwarteten alicyclischen Verbindungen auch Aromaten auf (z.B. bei Benzthiophenen). Unter den angegebenen Bedingungen werden auch Sauerstoff und Stickstoff enthaltende Verbindungen in Kohlenwasserstoff umgewandelt. So entsteht z.B. *aus Anilin Cyclohexan und Benzol, aus Pentanol und 2-Methyl-tetrahydrofuran n-Pentan* sowie *aus 2-Hexanon n-Hexan.*

[1] Analyt. Chemistry **32**, 424—430 (1960). Petrol. Res. Center, Bureau of Mines, U.S. Dept. Interior, Bartlesville, Okla (USA). E. BAYER

Zum schnellen qualitativen Nachweis von flüchtigen Mercaptangemischen eignet sich nach J. F. CARSON, W. J. WESTON und J. W. RALLS[1] das schon in früheren Arbeiten[2] beschriebene Prinzip, nichtflüchtige Substanzen im Probeneinlaßteil eines Gaschromatographen durch geeignete Reaktionen in flüchtige Umsetzungsprodukte überzuführen und diese gaschromatographisch zu charakterisieren. So reagieren Quecksilbermercaptide mit Toluol-3,4-dithiol bei 245—260° C unter Bildung der entsprechenden Mercaptane, die an einer mit Polyäthylenglykol oder Apiezonfett gefüllten Säule bei 80° bzw. 60° C getrennt werden können. Die Austauschreaktion, die mit 3—5 mg Mercaptid und der äquivalenten Menge Toluol-3,4-dithiol in einem Schmelzpunktröhrchen ausgeführt wird, verläuft nur bei Mercaptiden bis zu 4 C-Atomen schnell genug, um bei der vorgesehenen Reaktionszeit von 15 sec ausreichende Mengen an Mercaptan zu liefern.

[1] Nature (London) **186**, 801 (1960). Western Utilization Res. and Develop. Div., Agric. Res. Service, U.S. Dept. of Agric., Albany, Calif. (USA). — [2] RALLS, J. W.: Abstr. of the 135th National Meeting, Amer. chem. Soc., Boston, Mass. (1959); Analyt. Chemistry **32**, 332 (1960); vgl. diese Z. **178**, 374 (1961). H. GARSCHAGEN

Die Sulfonylchloridgruppe läßt sich nach J. E. BARKER, C. M. PAYNE und J. MAULDING[1] durch Hydrolyse bei Gegenwart von Pyridin bestimmen. Da die Reaktion in 15 min beendet ist, eignet sie sich besonders für die *Analyse organischer*

Zwischenprodukte. Die nach der Gleichung $-SO_2Cl + H_2O = -SO_3H + HCl$ entstandenen Säuren werden mit Natronlauge titriert. Mit dem Verfahren wurden *m-Benzoldisulfonylchlorid, m-Nitrobenzolsulfonylchlorid* und *Diphenylsulfon-3,3-disulfonylchlorid* mit einer durchschnittlichen Abweichung von 0,3% analysiert. — *Ausführung.* Man gibt 1 g der Probe in eine Mischung aus 25 ml Wasser und 15 ml Chloroform, rührt einige Minuten und titriert mit 0,2 n Natronlauge die freie Säure gegen Phenolphthalein. Dann fügt man 10 ml Pyridin und 200 ml Wasser hinzu, mischt, läßt absitzen und titriert die wäßrige Schicht mit 0,2 n Natronlauge gegen Phenolphthalein. Nach dem Umschlag mischt man die beiden Schichten wieder und titriert nach dem Absitzen zu Ende. Der Faktor für die $SOCl_2$-Gruppe beträgt 0,04976.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 831—832 (1960). Research and Develop. Dept., Tennessee Corp., College Park, Ga. (USA). G. Denk

Eine Methode zur indirekten Bestimmung von organischen Nitro-, Nitroso- und Azoverbindungen beschreiben R. S. Juvet jr., M. C. Twickler und L. C. Afremov[1]. Diese Verbindungen werden durch metallisches Kupfer reduziert und der Gewichtsverlust des Kupfers festgestellt. Die Ergebnisse sind auf $\pm$ 0,5% genau. — *Arbeitsweise.* Als Reaktionsgefäß dient ein 200 ml-Schliff-Rundkolben mit Rückflußkühler. Letzterer ist mit einem Stopfen verschlossen, der das Ein- und Ableitungsrohr für Kohlendioxyd enthält. 20 ml Äthanol oder Diäthylenglykoldimethyläther [über Kupfer destilliert, mit Eisen(II)-sulfat von Peroxyden befreit] sowie 20 ml 6 n Schwefelsäure werden in den Reaktionskolben gegeben. Nach Zugabe einiger Stückchen Trockeneis wird in dieser Mischung die abgewogene Probe (die etwa 0,5—1 g Kupfer verbrauchen soll) gelöst und es werden 6—15 g Kupfer (siehe unten) zugegeben. Man erhitzt unter langsamem Durchleiten von Kohlendioxyd 1—2 Std am Rückfluß. (Anstelle des Durchleitens von Kohlendioxyd kann man auch Trockeneisstückchen durch den Kühler zugeben!) Nach beendeter Reaktion wird die Flüssigkeit dekantiert und das Kupfer 5—6mal mit luftfreiem Wasser sowie 3mal mit luftfreiem Aceton gewaschen. Das Kupfer wird anschließend im Vakuum getrocknet und ausgewogen. Der Gewichtsverlust des Kupfers ist dem Gehalt an Nitroverbindung äquivalent (3 Cu entsprechen 1 $ArNO_2$). Blindwertbestimmungen, die analog ausgeführt werden müssen, liegen gewöhnlich zwischen 1,2 und 18 mg Kupfer. — *Vorbereitung des Kupfers.* 0,05 mm dicke Kupferfolien werden in Stücke von etwa 1 cm^2 geschnitten und zylindrisch gebogen. Die Bleche werden nacheinander mit verd. Schwefelsäure, luftfreiem Wasser und Aceton gewaschen, in einer Saugflasche im Kohlendioxydstrom getrocknet und im Vakuum aufbewahrt.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 87—92 (1960). Noyes Chem. Lab., Univ. Urbana, Ill. (USA). H. Garschagen

Mikrobestimmung von 2,2-Dinitropropan. 2,2-Dinitropropan läßt sich nach F. Shinozuka und J. T. Stock[1] in 10^{-4} bis 10^{-2} m Lösung mit *flüssigem Zinkamalgam* zu reproduzierbaren Mengen an Nitrit reduzieren, das dann mit Sulfanilsäure und 1-Naphthylamin nach B. F. Rider und M. G. Mellon[2] colorimetrisch bei 520 nm bestimmt wird. Bei Verwendung von flüssigem Zinkamalgam soll die Lösung 0,1 m an Natronlauge sein und das Amalgam nicht weniger als 2 min lang einwirken. Bei Verwendung eines Jones-Reduktors mit festem Amalgam sind die Resultate in 1 n natronalkalischen Lösungen bei Konzentrationen von 10^{-4} bis 10^{-3} m 2,2-Dinitropropan auf 1% genau. 2-Nitropropan wird in alkalischen Lösungen nicht mitreduziert, wenn das Verhältnis 5:1 nicht überstiegen wird. Auch

1-Nitropropan stört nur wenig, wenn bei p_H 6,4 mit Zinkamalgam reduziert wird. Das Verhältnis zu 2,2-Dinitropropan darf 10:1 betragen.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 883—884 (1960). Dep. Chem. Univ. Connecticut, Storrs, Conn. (USA). — [2] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **18**, 96 (1946); vgl. diese Z. **138**, 133 (1953). KLAUS BRODERSEN

Zur colorimetrischen Bestimmung von Dialkylphosphiten eignet sich nach T. D. SMITH[1] die Farbreaktion mit Kakothelin. Untersucht wurden *Dimethyl-*, *Diäthyl-*, *Diisopropyl-*, *Di-n-butyl-* und *Dibenzylphosphit*. — *Arbeitsweise.* In einem 50 ml-Meßkölbchen gibt man zu 5 ml 0,02 m Kakothelinlösung 5 ml 1 n Natriumcarbonatlösung sowie die wäßrige oder äthanolische Probelösung. Nach Auffüllen zur Marke wird die Absorption der Lösung bei 560 nm gegen einen analog angesetzten Blindwert gemessen. Die Auswertung erfolgt an Hand von Eichkurven.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 249—252 (1960). Royal College Sci. and Technol. Glasgow (Schottland). H. GARSCHAGEN

Eine Methode der differentialkonduktometrischen Titration von Methylchlorsilangemischen in nichtwäßrigen Lösungen beschreiben A. P. KREŠKOV und V. A. DROZDOV[1]. Untersucht werden binäre und ternäre Systeme von Trimethylchlorsilan, Dimethyldichlorsilan und Methyltrichlorsilan in wasserfreiem Benzol. Zur Titration wird eine 0,1 m Dimethylaminoantipyrinlösung in Benzol verwendet. Eine konduktometrische Zelle mit zwei platinierten Pt-Elektroden wird mit einem Gemisch von Acetonitril und Diäthyläther (2:3) gefüllt, Lösungen der zu untersuchenden Methylchlorsilane in Benzol werden zugegeben und es wird mit einer 0,3 m Lösung von Ammoniumrhodanid in Acetonitril titriert, bis der Ohmsche Widerstand der Lösung plötzlich abfällt (Tongenerator). Damit werden die Alkylchlorsilane in Alkylthiocyanatverbindungen übergeführt, während NH_4Cl ausfällt. Nun titriert man weiter mit 0,1 m Antipyrin in Benzol. Nach jeder Reagenszugabe wird der Widerstand der Lösung gemessen, und es werden die entsprechenden Kurven gezeichnet. Die Kurven zeigen bei binären Gemischen zwei, bei ternären Gemischen drei Knickpunkte. Stets wird zuerst die Rhodanidverbindung titriert, die aus dem Methylchlorsilan mit der kleinsten Zahl von Chloratomen entstanden ist, dann folgen stufenweise die chlorreicheren Verbindungen. Die zwischen den Knickpunkten liegenden Kurvenstücke sind ein Maß für die Menge der zu titrierenden Substanz. Die untere Erfassungsgrenze liegt bei 5,5 mg $(CH_3)_3SiCl$, 2,5 mg $(CH_3)_2SiCl_2$ und 2,3 mg CH_3SiCl_3 je 12 ml Lösung. Bei sehr hohen Konzentrationen muß man die Lösungen verdünnen. Der relative Fehler beträgt $\pm$ 2%.

[1] Dokl. Akad. Nauk SSSR **131**, 1345—1348 (1960) [Russisch]. Chem.-Technol. Inst. Mendeljeev-Inst., Moskau. O. GAUTSCH

Die Bestimmung von Bor in Borhydriden und Organoborverbindungen geschieht nach R. D. STRAHM und M. F. HAWTHORNE[1] durch Oxydation mit Trifluorperoxyessigsäure und Titration der gebildeten Borsäure mit Natronlauge bei p_H 6,3 nach Zusatz von Mannit. Eine Analyse kann in etwa 30 min ausgeführt werden. — *Arbeitsvorschrift.* Zur Einwaage mit 2—6 mg Bor gibt man in einem Kolben mit Rückflußkühler 1 ml Acetonitril, kühlt einige Minuten in Eiswasser und gibt 2 ml Trifluorperoxyessigsäure (siehe unten) hinzu. Wenn die Reaktion nachläßt, erwärmt man im siedenden Wasserbad bis alles oxydiert ist, was je nach der vorliegenden Verbindung 5—60 min beanspruchen kann. Bei den stabileren Verbindungen fügt man nach 30 min noch einmal 1 ml Trifluorperoxyessigsäure hinzu. Wenn die Oxydation beendet ist, spült man die Lösung mit 50 ml Wasser in ein 150 ml-Becherglas, kocht einige Minuten und neutralisiert nach dem Abkühlen mit

carbonatfreier konz. Natronlauge. Den genauen p_H-Wert 6,30 stellt man potentiometrisch mit 0,1 n Natronlauge ein. Dann gibt man 5 g Mannit hinzu und titriert mit Natronlauge, die gegen Borsäure in gleicher Weise eingestellt wurde, bis auf p_H 6,30. — Zur *Darstellung der Trifluorperoxyessigsäure* versetzt man 9 ml Acetonitril mit 1 ml 90%igem Wasserstoffperoxyd (0,036 Mol) und nach dem Abkühlen im Eisbad unter Schütteln mit 6,2 ml käuflichem Trifluoressigsäureanhydrid (0,044 Mol), welches durch Destillation unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit gereinigt wird. Das Reagens soll täglich frisch bereitet werden.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 530—531 (1960). Rohm & Haas Co., Huntsville, Ala. (USA). G. Denk

Zum Nachweis von Thiosemicarbazid verwendet V. G. Belikov[1] die Farbreaktion mit Natriumnitroprussiat in ammoniakalischer Lösung. — *Arbeitsweise.* 1 ml einer 0,1%igen zu untersuchenden Lösung in 10%igem Ammoniak wird mit 2 ml 1%iger wäßriger Natriumnitroprussiatlösung und 0,5 ml Eisessig versetzt. Nach 2—3 min erscheint eine rotviolette Färbung (nach der Meinung des Verf. ist das Endprodukt der Reaktion $H_3[Fe(CN)_5NH_2\text{-}NH\text{—}C(=S)\text{—}NH_2]$). Die Nachweisgrenze beträgt 100 μg in 1 ml Lösung oder 4 μg bei Ausführung als Tüpfelreaktion. Thioharnstoff, Thiosemicarbazon-para-acetaminobenzaldehyd und Thiosemi-carbazon-para-isopropylbenzaldehyd stören den Nachweis nicht.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 931 (1959) [Russisch]. Pharmaz. Inst., Pjatigorsk (UdSSR). Damjana Vukanović

Eine spektralphotometrische Methode der Formaldehydbestimmung nach U. S. Mahnot und N. C. Sogani[1] beruht auf der Reaktion zwischen Formaldehyd und Sulfanilsäure. Es entsteht eine tief weinrote, wasserlösliche Verbindung mit einem Absorptionsmaximum bei 480 nm. Das Beersche Gesetz ist im Bereich von 9—65 mg Formaldehyd/100 ml gültig. Es kann noch 1 Teil Formaldehyd in 40 Teilen Lösung bestimmt werden. — *Arbeitsvorschrift.* Die 10—60 mg Formaldehyd enthaltende Probe wird mit 10 ml 5%iger Natriumsulfanilatlösung und 10 ml 2,5 vol-%iger Schwefelsäure vermischt, auf einem siedenden Wasserbad 20 min lang erhitzt, abgekühlt und in einem 100 ml-Meßkolben zur Marke aufgefüllt. Der p_H-Wert der Lösung muß 1,2—1,5 betragen. Die Absorption der Lösung wird bei 480 nm gegen Wasser als Blindprobe gemessen. Andere Aldehyde stören, da sie ähnliche, aber schwächere Farben geben.

[1] J. Indian chem. Soc. **37**, 185—188 (1960). Chem. Dep., Government College, Ajmer (Indien). R. Ellmer

Die colorimetrische Bestimmung von α-Aminonitrilen gründet A. Szewczuk[1] auf die Tatsache, daß die α-Aminonitrile mit Brom (in Trichloressigsäuremedium) eine nicht näher untersuchte Verbindung (wahrscheinlich Bromcyan) abspalten, die dann mit Benzidinhydrochlorid (in Pyridinlösung) eine Rotfärbung der zu untersuchenden Probelösung bewirkt. Die optische Dichte der gefärbten Reaktionslösungen ist linear abhängig von der Konzentration an α-Aminonitril in der zu untersuchenden Probe. Da die optische Dichte außerdem gleich groß ist wie die optische Dichte einer gleichbehandelten KCN-Lösung von äquivalentem KCN-Gehalt, können die Extinktionsmessungen bei der Nitrilbestimmung an Hand einer Eichkurve ausgewertet werden, die mit KCN-Standardlösungen aufgestellt worden ist. Nach Feststellung des Verf. zeigen die angeführte Reaktion nur die freien α-Aminonitrile und einige ihrer Abkömmlinge, während die β-Aminonitrile wie auch die

N-acylierten bzw. die N-γ-glutamylierten Derivate der α-Aminonitrile in dem angegebenen Sinn überhaupt nicht reagieren. Der Unterschied in der Geschwindigkeit des Umsatzes mit Brom der Aminonitrile einerseits (60 min) und von Cyanion andererseits (10 sec) macht es weiter möglich, diese beiden Typen von Substanzen in einer Probe nebeneinander zu erfassen. Von Aminosäuren stören die Aminonitrilbestimmung nur Cystein und Glutathion (in Konzentrationen über 10^{-4} m), was für die Bestimmung von α-Aminonitrilen in biologischen Materialien von Bedeutung ist. — *Ausführung.* In einem mit Schliffpfropfen versehenen Probierglas versetzt man 0,5 ml der frisch bereiteten 0,0001 m wäßrigen Lösung des zu untersuchenden α-Aminonitrils (bei der Blindbestimmung: 0,5 ml Wasser; bei der Aufstellung der Eichlinie: 0,5 ml der entsprechend verdünnten 0,0001 m KCN-Lösung) mit 0,5 ml 10%iger wäßriger Trichloressigsäurelösung (verursacht bei Analysen von biologischen Materialien die verlangte Eiweiß-Fällung) und 0,25 ml gesätt. Bromwasser, verschließt das Glas sofort und taucht es für 60 min in ein Wasserbad von 37° C. Danach wird abgekühlt und der Bromüberschuß durch Zugabe von 0,25 ml Arsenitlösung (2 g As_2O_3 gelöst in 100 ml 0,1 n Natronlauge) beseitigt. Nachdem auch die Bromdämpfe entfernt worden sind, versetzt man die Lösung mit 3,5 ml Benzidin-Pyridingemisch (siehe unten) und mißt die Extinktion nach 15 min unter Verwendung des Grünfilters S 53 (λ = 530 nm). — *Benzidin-Pyridingemische.* Man mischt unmittelbar vor Gebrauch 1 Vol. Benzidinhydrochloridlösung (1 g reines Präparat in 13 ml 1 n Salzsäure gelöst und mit Wasser zu 30 ml verdünnt) mit 3 Vol. Pyridinlösung (120 ml reines Pyridin mit 20 ml konz. Salzsäure versetzt und mit Wasser zu 200 ml ergänzt).

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 971—979 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. f. Immunologie u. exper. Therapie, Akad. Wiss., Wrocław (Polen).

M. Hřivnáč

Eine Farbreaktion zur Identifizierung von monomerem und polymerem Methacrylat beschreibt E. B. Mano[1]. Hierzu werden etwa 0,5 g Probe in einem Teströhrchen depolymerisiert. Das flüchtige Monomere wird kondensiert, mit einigen Millilitern konz. Salpetersäure versetzt und erhitzt (Gelbfärbung). Nach dem Abkühlen gibt man etwas Wasser sowie Zinkpulver hinzu. Bei Anwesenheit von Methacrylat entsteht eine Blaufärbung, die mit Chloroform ausgeschüttelt werden kann. An Stelle von Zinkpulver kann auch Natriumnitrit verwendet werden.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 291 (1960). Inst. Nac. Tecnol., Rio de Janeiro (Brasilien).

G. Kainz

Die völlige gegenseitige Abtrennung der Erucasäure von den höheren gesättigten (Stearin-, Palmitin-, Myristin- und Laurinsäure) und ungesättigten (Öl-, Linol- und Linolensäure) Fettsäuren gelingt nach A. Z. Budzyński und Z. J. Zubrzycki[1] mit Hilfe der papierchromatographischen Technik der umgekehrten Phasen[2]. Die besten Ergebnisse werden auf Schl. & Sch.-Papier 598 L erzielt, Whatman-Papiere haben sich weniger bewährt. Die Papierstreifen von 280 mm Länge werden vorher mit 20%iger Äthylätherlösung von Mepasin (Gemisch synthetischer gesätt. KW-Stoffe polnischer Herkunft: Br-Zahl $\leq$ 0,16; Siedebereich 180—190° C) imprägniert. Als mobile Phase dient 96%ige Essigsäure (mit Mepasin gesättigt), chromatographiert wird aufsteigend bei Raumtemperatur in Stickstoffatmosphäre etwa 18 Std lang. Die zu untersuchenden Fettsäuren bzw. Fettsäuregemische werden in 1%iger Äthylätherlösung in Form kurzer Striche auf den Startpunkt aufgebracht; auf dem Chromatogramm werden die Fettsäureflecken durch das Fällen von Kupfercyanoferrat aus ihren vorher gebildeten Kupfersalzen sichtbar gemacht. Folgende *R_f-Werte* werden angegeben: *Erucasäure 0,22, Stearinsäure 0,29, Palmitinsäure 0,41, Myristinsäure 0,54 und Laurinsäure 0,67.* — Die Qualität

der Fettsäureauftrennung wird durch die Konzentration der als mobile Phase benutzten Essigsäure beeinflußt; bei Säurekonzentrationen $< 96\%$ fallen die Flecken von Eruca- und Stearinsäure allmählich zusammen, bei Konzentrationen von $> 96\%$ (auch in Eisessig unter Zugabe von Essigsäureanhydrid) sind zwar alle Fettsäuren gut voneinander getrennt, ihre Flecken werden jedoch merkbar verwaschen. — Auf die beschriebene Art ist es möglich, die *Fettsäuren in Pflanzenfetten (z. B. in Lein- und Rapsöl)* nach Verseifung und nach darauffolgender Beseitigung der unverseifbaren Substanzen durch Extraktion, einfach und mit guter Zuverlässigkeit quantitativ zu bestimmen. Besonders eignet sich das Verfahren, um Verfälschungen von tierischen Fetten durch Rapsölbeimischung festzustellen, da Rapsöl durch einen hohen Gehalt an Erucasäure (40—55%) ausgezeichnet ist.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 903—908 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. Kernforsch., Akad. Wiss., Warszawa (Polen). — [2] Kaufmann, H. P., u. W. H. Nitsch: Fette u. Seifen **56**, 154 (1954); vgl. diese Z. **146**, 115 (1955).

M. Hřivnáč

Zur Bestimmung primärer organischer Chloride benutzen A. A. Bugorkova-Zeleneckaja, E. N. Novikova und L. N. Petrova[1] als Meßgrundlage die Reaktion: $RCl + KJ \rightarrow RJ + KCl$. Das in acetonischer Lösung ausfallende Kaliumchlorid wird gelöst und titriert. Es werden in dieser Weise bestimmt: *primäres Phenylallylchlorid, Allylchlorid, Methylallylchlorid, Monochloressigsäure, 2-Methyl-4-chlorbuten-2 und Geranylchlorid. Benzylchlorid* kann *neben Benzalchlorid, Cuminylchlorid neben Cuminylidenchlorid. Geranylchlorid neben Linalylchlorid und Terphenylchlorid* bestimmt werden. Benzalchlorid, Cuminylchlorid, tert. Isobutylchlorid und Terphenylchlorid reagieren nicht mit Kaliumjodid. — *Analysenvorschrift.* 0,1 g der zu untersuchenden Substanz und 30 ml gesätt. acetonische Kaliumjodidlösung (getrocknetes Kaliumjodid wird in wasserfreiem [Wassergehalt $< 0{,}3\%$] Aceton gelöst) werden im 100—150 ml-Kolben mit Rückflußkühler auf dem Wasserbad 0,5—4 Std zum Ausscheiden von Kaliumchlorid erhitzt. Nach Zugabe von weiteren 10 ml Aceton wird etwa 15 min erhitzt und filtriert. Der Niederschlag wird bis zum Verschwinden der Jodidreaktion mit $AgNO_3$ in der Waschflüssigkeit mit Aceton gewaschen und anschließend in etwas Wasser gelöst. Chlor wird nach Mohr titriert. Bei der Bestimmung der Summe von Benzyl- und Benzylidenchlorid[2] wird zur leichteren Lösung von Benzylchlorid 0,5 n Laugelösung in einem Gemisch von 50% Äthylenglykol, 25% Wasser und 25% Äthylalkohol verwendet.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 625—627 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Allunions wissensch. Forsch.-inst. f. synthet. u. natürl. Duftstoffe, Moskau. — [2] Bugorkova-Zeleneckaja, A. A., u. L. N. Petrova: Ž. anal. chim. **14**, 381 (1959); vgl. diese Z. **175**, 382 (1960).

Damjana Vukanović

Zur Bestimmung des effektiven Säurechloridgehaltes von Carbonsäurechloriden beschreiben K. Burger und E. Schulek[1] eine neue Methode. Dabei werden das Säurechlorid mit wasserfreiem Alkohol behandelt und der Ester sowie eine dem effektiven Säurechloridgehalt äquivalente Menge an Salzsäure gebildet. Eine Titration mit Natronlauge und Methylrot als Indicator ergibt den *Gesamtgehalt der Lösung an Salzsäure*, wobei durch Hydrolyse schon in der Probe vorhandene Salzsäure miterfaßt wird. Titriert man mit der Lauge weiter bis zur Rotfärbung von Phenolphthalein, so wird der Gehalt an *Carbonsäure* ermittelt. Durch Erhitzen läßt sich anschließend der gebildete *Ester* noch verseifen und die gebildete Carbonsäure titrieren. Der Säurechloridgehalt der Probe ist dem Gehalt an gebildetem Ester proportional. — Bei *stärkeren Carbonsäuren*, wie *Ameisen-* oder *Essigsäure*, gelingt diese Titration mit 2 Indicatoren nicht mehr. Man titriert hier nur mit Phenolphthalein als Indicator, verseift durch Erhitzen mit zugesetztem Alkaliüberschuß

und ermittelt den Estergehalt durch Rücktitration mit Schwefelsäure. Wird anschließend noch der Chloridgehalt nach VOLHARD bestimmt, so läßt sich die genaue Zusammensetzung der Probe berechnen. — Im Original sind die Arbeitsvorschriften angegeben.

[1] Talanta (London) **4**, 120—125 (1960). Univ. Budapest (Ungarn).
KLAUS BRODERSEN

Die colorimetrische Bestimmung von Hydroxylamin und Beta-Aspartylhydroxamat nebeneinander beschreiben J. YASHPHE, Y. S. HALPERN und N. GROSSOWICZ[1]. Hydroxylamin wird bei p_H 2,3—3,7, Hydroxamat dagegen erst bei p_H 3,7 durch Jod zu Nitrit oxydiert, welches mit Sulfanilsäure und α-Naphthylamin in eine gefärbte Verbindung übergeführt wird. Dabei muß allerdings der p_H-Wert von 3,7 auf 2,8 erniedrigt werden. Die Methode, mit der sich Konzentrationen von 0,02 bis 0,1 μM erfassen lassen, wurde für biologische Untersuchungen entwickelt. — *Arbeitsvorschrift. β-Aspartylhydroxamat.* 1 ml der Probelösung versetzt man mit 5 ml 5%iger Natriumacetatlösung, 1 ml Sulfanilsäurelösung (10 g in 1 l 30%iger Essigsäure) und 0,5 ml Jodlösung (1,3 g in 100 ml Eisessig), schüttelt und läßt 3—5 min stehen. Den Jodüberschuß entfernt man mit 0,5 ml einer 2,5%igen Thiosulfatlösung, gibt 0,5 ml Salzsäure (1:4) hinzu, mischt und versetzt mit 1 ml einer Lösung von 3 g α-Naphthylamin in 1 l 30%iger Essigsäure. Nach 20 min mißt man die Extinktion bei 530 nm. — *Hydroxylamin* wird ebenso bestimmt, nur fügt man an Stelle der Natriumacetatlösung 5 ml einer 0,1 m Acetatpufferlösung mit dem p_H-Wert 3,6 hinzu.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 518—520 (1960). Univ. Jerusalem (Israel). G. DENK

Über die Differential-Thermoanalyse und Thermogravimetrie einiger Salze des Guanidins und verwandter Verbindungen berichtet M. I. FAUTH[1]. Wegen der relativ häufigen Anwendung von Pikraten und Styphnaten zur Charakterisierung von organischen Basen wird das thermische Verhalten der Derivate von *Hydrazin, Guanidin, Aminoguanidin, Guanylharnstoff, N-Methylguanidin* und *N-Äthylguanidin* untersucht. Es wurde jedesmal der Temperaturbereich von Zimmertemperatur bis zur Zersetzungstemperatur der entsprechenden Verbindung untersucht, wobei die Temperatur durchschnittlich je Minute um 8° C erhöht wurde.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 655—657 (1960). Res. and Develop. Dep., U.S. Naval Propellant Plant, Indian Head, Md. (USA). H. GARSCHAGEN

Zur Mikrobestimmung von Glykolätherverbindungen beschreibt G. KAINZ[1] eine Methode, die darauf beruht, daß Glykoläther mit siedender Jodwasserstoffsäure je 1 Mol. Äthyljodid und Äthylen geben. Es wird eine Methoxylapparatur verwendet, die mit einem Azotometer verbunden ist. Das entstehende Äthyljodid und Äthylen werden durch Kohlendioxyd in eine Vorlage mit eingestellter Silbernitratlösung (in Eisessig) gespült, wo Äthyljodid absorbiert wird. Das Äthylen wird vom Spülgas in das Azotometer übergeführt, wo nach Absorption von Kohlendioxyd Äthylen übrigbleibt. Zur Ermittlung des Äthyljodids wird die vorgelegte Silbernitratlösung mit Kaliumjodid unter Verwendung von Jod und Stärke als Indicator zurücktitriert. Äthylenglykol reagiert binnen 10 min quantitativ zu Äthyljodid und Äthylen, während Glykoläther etwa 1 Std Reaktionszeit benötigen.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 254—260. Analyt. Inst. d. Univ. Wien (Österreich). H. GARSCHAGEN

Die Trennung der 2,4-Dinitrophenylhydrazinderivate von hochoxydierten Carbonylverbindungen führen M. L. WOLFROM und G. P. ARSENAULT[1] chromatographisch an Kieselsäure-Celite (5:1) durch. Die Kieselsäure wird bei 200° C getrocknet, mit Celite gemischt und auf einen Wassergehalt von 8% gebracht. Auf

richtig vorbereitetem Adsorbens soll Glyoxal nach Entwicklung mit 65 ml Benzol eine Zone bei 8—11 cm, von oben an gerechnet, zeigen. Die zu trennenden Hydrazone (0,05—0,5 mg) werden in 0,2 ml warmem Nitrobenzol gelöst, mit 0,8 ml Benzol versetzt und so auf die Kolonne (8×200 mm) aufgebracht. Entwickelt wird mit einer Geschwindigkeit von 30 ml/Std mit folgenden Lösungsmitteln: 20% Äther in Benzol, 2% oder 5% Äther in Benzol, 20% Nitrobenzol in Benzol oder Benzol allein. Als Beispiel wird die Trennung von 9 Carbonylverbindungen, nämlich der Monohydrazone von *Glykolaldehyd*, *Acetol*, *D,L-Glycerose* und *Dihydroxyaceton*, der Bis-Hydrazone von *Hydroxypyruvaldehyd*, *Mesoxaldehyd*, *Methylglyoxal* und *Glyoxal* und des Tris-Hydrazons von *Mesoxaldehyd* durchgeführt, die zunächst in Gruppen aufgetrennt und dann in den einzelnen Gruppen weiter aufgetrennt werden.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 693—695 (1960). Dep. Chemistry, Ohio State Univ., Columbus, Ohio (USA). MARGOT ZIMMERMANN

Die polarographische Bestimmung von Methylglyoxal gelingt nach J. KRUPIČKA und J. J. K. NOVÁK[1] gut bei Anwendung eines Phosphatpuffers vom p_H 10,85 (0,09 m Na_2HPO_4 und 0,01 m Na_3PO_4) als Grundlösung. Das Halbwellenpotential der Reduktionsstufe liegt bei —0,68 V. Da die Aldehydkonzentration im Laufe 1 Std etwa auf die Hälfte absinkt, müssen zur genauen analytischen Auswertung Probe- und Eichlösung unter reproduzierbaren zeitlichen Bedingungen gemessen werden. Eine *Methylglyoxalstandardlösung* wird durch Hydrolyse seines Diisopropylacetals in schwach saurem Milieu hergestellt. Das Diisopropylacetal des Methylglyoxals entsteht bei der azeotropen Destillation eines Gemisches aus polymerem Methylglyoxal, Isopropylalkohol und Benzol unter katalytischer Mitwirkung von p-Toluolsulfonsäure. Das rohe Acetal wird an einer kurzen Kolonne bei Rückflußverhältnis 1:15 (52° C/10 Torr) destilliert. In einem 100 ml-Meßkolben wird eine solche Menge des Methylglyoxaldiisopropylacetals eingewogen (etwa 0,9 g), daß die theoretische Molarität der resultierenden Lösung an Methylglyoxal 0,05 m beträgt. Dem Acetal werden 2 ml 1%ige Schwefelsäure zugesetzt, und hierauf wird der Luftsauerstoff aus dem Gefäß mit reinem Stickstoff vertrieben. Nach 5stündigem Erhitzen auf 80° C unter mechanischem Schütteln entsteht eine homogene gelbe Lösung, die mit Wasser zur Marke aufgefüllt wird. Der Titer der so hergestellten Standardlösung wird mit der Friedmannschen Titrationsmethode[2] und gravimetrisch mit Hilfe von Dinitrophenylhydrazin[3] kontrolliert. Die Lösung wird bei +2° C aufbewahrt und ihre Beständigkeit mit Hilfe der Höhe der polarographischen Stufe geprüft. Innerhalb von 6 Wochen verändert sich in diesem sauren Milieu die Konzentration des Methylglyoxals praktisch nicht.

[1] Collect. czechoslov. chem. Commun. **25**, 1275—1280 (1960). Chem. Inst. Tschechoslov. Akad. Wiss. Prag (ČSR). — [2] FRIEDMANN, T. E.: J. biol. Chemistry **73**, 331 (1927). — [3] SIMON, E., u. C. NEUBERG: Biochem. Z. **232**, 479 (1931); vgl. diese Z. **97**, 50 (1934). H. GARSCHAGEN

Analyse von Monoglyceriden und freiem Glycerin. L. HARTMAN[1] überprüft und erweitert die von E. BECKER und L. KRULL[2] zum gleichen Thema veröffentlichten Versuchsergebnisse. Zur Bestimmung der α-Monoglyceride wird vom Verf. eine Modifikation der von W. D. POHLE und V. C. MEHLENBACHER[3] beschriebenen „Partitions"-Methode angegeben. Entgegen den Angaben von [2] werden in handelsüblichen Monoglyceriden 5—9% β-Ester gefunden. Die Schwierigkeiten, den Gehalt an Diglyceriden aus der Hydroxylzahl bei Gegenwart bekannter Mengen von Monoglyceriden und freiem Glycerin zu ermitteln, werden bestätigt.

[1] Fette u. Seifen **62**, 271—274 (1960). Dep. Sci. Ind. Res., Wellington (Neuseeland). — [2] Fette u. Seifen **60**, 449 (1958); vgl. diese Z. **169**, 55 (1959). — [3] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **27**, 54 (1950); **34**, 301 (1957). H. GARSCHAGEN

Zur Bestimmung von Inulin werden meist Verfahren angewendet, bei denen nach saurer Hydrolyse die dabei entstehenden reduzierenden Monosaccharide ermittelt werden. Den Verlauf der Hydrolyse unterziehen K. Täufel und K. J. Steinbach[1] einer eingehenden Untersuchung. Sie stellen übereinstimmend mit Literaturangaben fest, daß ein Fehlbetrag von 6—9% der theoretisch zu erwartenden Fructosemenge auftritt. Verff. klären in ihrer Untersuchung, daß dies weder auf unvollständige Hydrolyse noch auf desmolytischen Abbau der gebildeten Fructose zurückgeführt werden kann. Sie vermuten vielmehr, daß die Reversion unter Bildung von Difructoseanhydriden hierbei eine Rolle spielt. Untersuchungen darüber sollen später veröffentlicht werden.

[1] Inst. Lebensmittelchemie u. -technol., Humboldt-Univ. Berlin.

Margot Zimmermann

Für die analytische Bestimmung der Anthrachinonsulfonsäuren durch Überführen in Chloranthrachinon kann nach V.V. Kozlov und A.A. Davydov[1] die zur Chlorierung notwendige Zeit von bisher 5—70 Std auf 1,5—2 Std verkürzt werden, wenn man die in den folgenden Vorschriften angegebenen optimalen Bedingungen für die Säurekonzentration, das Verhältnis von Salz- und Schwefelsäure und die Reagenskonzentration wählt. a) 1,30—1,31 g *Anthrachinonkalium-α-sulfonat* werden unter Erhitzen im Gemisch von 80 ml 2 n Salzsäure und 70 ml Wasser im Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler gelöst und mit 50 ml bis zum Sieden erhitzter Kalium- oder Natriumchloratlösung (0,0074—0,008 Mol/50 ml) versetzt. Nach 1,5-stündigem Kochen im geschlossenen Kolben wird auf 60—70° C abgekühlt, der Niederschlag abfiltriert, mit heißem Wasser bis zur neutralen oder schwachsauren Reaktion des Waschwassers gewaschen und bei 100° C getrocknet. Die Ausbeute beträgt 98,5—99,0%. Zum Chlorieren der *β-, 1,8 und 1,5-Anthrachinonsulfonsäuren* wird nicht Salzsäure allein sondern ein Gemisch von Salz- und Schwefelsäure verwendet. Die sonstigen Bedingungen bleiben unverändert. — b) Bei Anwendung von Kaliumdichromat statt Chlorat als Oxydationsmittel arbeitet man wie folgt: 1,30—1,31 g Anthrachinon-kalium-α-sulfonat werden im Gemisch von 100 ml Salzsäure (D 1,19) und 75 ml 4 n Schwefelsäure gelöst. Die Kaliumdichromatlösung (2 g/25 ml) wird tropfenweise im Laufe 1—1,5 Std der siedenden Lösung hinzugegeben. Man kocht 30 min und behandelt weiter wie unter a) beschrieben. Zum Chlorieren anderer Anthrachinonsulfonsäuren (β-, 1,5- und 1,8-) wird die Zugabe der Kaliumdichromatlösung auf 2 Std und die Kochzeit auf 2,5—3 Std verlängert. Der Gehalt an Wasser sowie Ammonium-, Alkali- und Erdalkalichloride beeinflussen die Ergebnisse nicht. Die Gegenwart von Sulfaten (> 25%) kann zu einer Verringerung der Ausbeute an Chloranthrachinon führen. In diesem Fall wird die Anwendung des Gemisches von Salz- und Schwefelsäure empfohlen. Erhebliche Mengen von Schwermetallen stören die Bestimmung.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 926—928 (1959) [Russisch]. Plechanov Inst. f. Volkswirt. (UdSSR).

Damjana Vukanović

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Über die Analyse von Gasen in Lebensmittelverpackungen berichten W. H. Stahl, W. A. Voelker und J. H. Sullivan[1]. Die Analyse der über den verpackten Lebensmitteln stehenden Gasschicht liefert Aufschlüsse über die Haltbarkeit der Nahrungsmittel. Es wird ein gaschromatographisches Verfahren vorgeschlagen, das eine Gasmenge von 0,5 ml benötigt. Die Säule ist mit Linde-Molekularsieb Typ 13 X beschickt, das eine Trennung von Sauerstoff und Stickstoff ermöglicht. Luft und Kohlendioxyd können mit Hilfe von Silicagel getrennt werden. Als Trägergas dient

Helium mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 50 ml/min. Für die Probeentnahme, z. B. aus Konservendosen, wurde eine spezielle Vorrichtung entwickelt. Vergleichsanalysen mit der Massenspektroskopie und mit dem Orsat-Verfahren ergaben die Brauchbarkeit des Verfahrens. Die Analysendauer beträgt etwa 7 min.

[1] Food Techn. **14**, 14—16 (1960). McCormick and Co. Inc., Baltimore, Md. (USA).
H. Zimmer

Die flammenphotometrische Natriumbestimmung zur Kochsalzanalyse in diätetischen Produkten halten H. Suter und H. Hadorn[1] für geeigneter und schneller als die vielfach angewandte titrimetrische Chloridbestimmung, da solchen Produkten zur Geschmacksverbesserung oft Kaliumchlorid, Ammoniumchlorid und ähnliches zugesetzt wird. Mit Ausnahme der wasserlöslichen Produkte müssen die Proben vor der Analyse verascht werden. Die Verff. schlagen eine nasse Verbrennung mit Schwefel- und Salpetersäure vor, da bei der trockenen Veraschung Verluste auftreten. Da in den meisten Proben Kalium im Überschuß enthalten ist und dadurch die Natriumbestimmung beeinflußt wird, haben die Verff. für den Natriumbereich 0—3 mg/l eine Eichkurvenschar aufgestellt mit verschiedenen Kaliumgehalten (0, 240, 600 und 1200 mg/l) als Parameter. Die Untersuchungen werden mit einem Beckman-B-Flammenphotometer mit Zerstäuberbrenner durchgeführt. Als Heizgas dient Knallgas. Die Verff. geben in Tabellen Ergebnisse ihrer Untersuchungen an verschiedenen diätetischen Lebensmitteln an.

[1] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **51**, 107—117 (1960). Laboratorium VSK, Basel, (Schweiz). F. Rosendahl

Zur Bestimmung der freien Fettsäuren in Fetten trennen I. Hornstein, J. A. Alford, L. E. Elliott und P. F. Crowe[1] die Fettsäuren durch Adsorption an einen starken Anionenaustauscher (Amberlite IRA 400) vom Fett ab, waschen mit Petroläther nach und überführen sie noch auf der Säule in ihre Methylester mittels wasserfreier methanolischer Salzsäure. Art und Menge der freien Fettsäuren wird dann gaschromatographisch ermittelt. Dabei dient n-Heptadecansäure, die in natürlichen Fetten nicht vorkommt, als innerer Standard.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 540—542 (1960). Meat Lab., Eastern Utilization Res. and Develop. Division, Agric. Res. Service, U.S. Dept. of Agric., Beltsville, Md. (USA).
L. Acker

Die optimalen Bedingungen zur Bestimmung des wasserdispergierbaren Proteins in Sojaöl, -schrot und -mehl werden von T. M. Paulsen, K. E. Holt und R. E. Anderson[1] ermittelt, wobei Temperatur, Umdrehungszahl und p_H-Änderungen während der Aufschlämmung berücksichtigt werden. Zur Herstellung der Suspension dient ein Hamilton Beach Drinkmaster No. 30, der so modifiziert ist, daß der Mixbecher und die beiden Messer, die senkrecht zueinander rotieren, eingebaut werden können. Die Apparatur ist abgebildet und eingehend beschrieben. — *Ausführung.* Der Motor des Mixers wird so eingestellt, daß die Probe mit 8500 U/min durchmischt wird. Man füllt nun 20 ± 0,1 g der fettfreien Sojaprobe in den Mixbecher und führt nach und nach 300 ml Wasser von 25° C ein. Dann suspendiert man 10 min bei 8500 U/min, gießt die Suspension in ein Becherglas und läßt absitzen. Man pipettiert einen aliquoten Teil der überstehenden Lösung in ein Zentrifugenglas und zentrifugiert 10 min bei 2700 U/min. In 15 ml der überstehenden Lösung, die 1 g der Probe entsprechen, bestimmt man das wasserdispergierbare Protein nach der AOCS-Methode[2].

[1] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **37**, 165—171 (1960). Archer Daniels-Midland Comp., Minneapolis, Minn. (USA). — [2] American Oil Chemists' Soc.: Official and Tentative Methods, 2. Aufl. 1959, bei V. C. Mehlenbacher, T. H. Hopper und E. M. Sallee, Chicago.
Ursula Baumann

Zur Bestimmung der Jodzahl von Fetten und Ölen empfiehlt R. B. R. Choudhury[1] an Stelle der mühsam herzustellenden Hypochloritlösung die Verwendung von *Chlorox-Lösungen*, die als Bleichlaugen im Handel erhältlich sind. Die Nebenbestandteile, die diese Laugen enthalten, stören nicht. Verff. vergleichen die Ergebnisse mit anderen üblichen Methoden. Das Verfahren liefert gute Werte und hat den Vorteil, daß es wesentlich schneller ist, als z. B. die Methode nach Wijs. — *Arbeitsweise. Fette und Öle ohne konjugierte Doppelbindungen.* Man löst oder dispergiert 0,1—0,2 g Öl unter Schütteln in 10 ml Eisessig, versetzt mit 25 ml 0,1 n Chlorox-Lösung (die Handelslösungen sind meist 1,5 n), schüttelt und läßt 10 min bei Zimmertemperatur stehen. Dann werden 20 ml 15%ige KJ-Lösung zugegeben, und nach 1 min titriert man das freigesetzte Jod wie üblich mit Thiosulfat gegen Stärke. Eine Blindwertbestimmung wird ohne Öl ausgeführt. Jodzahl = (ml Blindwert − ml Probe) · 0,127 · N/E. (N = Normalität der Thiosulfatlösung, E = Einwaage). — *Fette und Öle mit konjugierten Doppelbindungen.* 0,1—0,2 g Öl werden mit 10 ml 2,5%iger Lösung von Quecksilber(II)-acetat in Eisessig geschüttelt und mit 25 ml 0,3 n Chlorox-Lösung versetzt. Man schüttelt, läßt 1 Std bei 20° C stehen, gibt KJ zu und titriert wie oben.

[1] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **37**, 198—199 (1960). Engng. Exp. Station, State Univ. Sci a. Technol., Ames, Iowa (USA). Margot Zimmermann

Arbeitsbedingungen zur Analyse von Fetten und Ölen *(Schweinefett, Oliven-, Sesam- und Safloröl)* durch *Gaschromatographie* und *UV-Spektrophotometrie* teilen S. F. Herb, P. Magidman und R. W. Riemenschneider[1] mit. Es werden die Ergebnisse, die bei der Untersuchung von bekannten Fettsäureestermischungen (C_{14}—C_{22}) erhalten wurden, zwischen den beiden Methoden verglichen, wobei sich gute Übereinstimmung ergab. Es wurde die allgemeine Arbeitsweise der Gaschromatographie mit Hitzdrahtdetektor benutzt. Als Säulen waren gewendelte Stahlsäulen (etwa 2,40 m lang, 0,6 cm ⌀) in Gebrauch, die mit 6,6 g Diäthylenglykolbernsteinsäurepolyester auf 20 g Chromosorb (42—60 mesh) oder mit 3,5 g des gleichen Esters auf 10,6 g Celite 545 gefüllt waren. Die Arbeitstemperaturen betru gen 235° bzw. 240° C (± 0,5° C Temperaturkonstanz, ± 1° C Temperaturgleichheit im Luftofen). Als Trägergas wurde Helium verwendet. Tabellen und Chromatogramme belegen die Ergebnisse.

[1] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **37**, 127—129 (1960). Eastern Reg. Res. Lab., Philadelphia Pa. (USA). D. Jentzsch

Eine spektralphotometrische Schnellmethode zur gleichzeitigen Bestimmung von Benzoesäure und Sorbinsäure in Margarine und in Butter haben J. B. Roos und A. Versnel[1] angegeben. — *Arbeitsvorschrift.* 5 g der Probe werden in ein 100 ml-Becherglas eingewogen und nach Erwärmen mit 30 ml Methanol in einen 100 ml-Meßkolben übergeführt. Man versetzt mit 10 ml Wasser und 0,5 ml 4 n Schwefelsäure, bringt das Fett auf dem Wasserbad zum Schmelzen und schüttelt 1 min kräftig durch. Nach Abkühlen auf 20° C füllt man bis zur Marke mit Methanol auf, stellt in Eiswasser, bis das Fett erstarrt ist, und filtriert die methanolische Lösung durch ein Faltenfilter. Im Filtrat (die ersten 20 ml werden verworfen) bestimmt man die Extinktion bei 220, 228, 233,3, 236, 252, 258, 264, 267, 272 und 277 nm in einer Quarzküvette, wobei man die Schichtdicke so wählt, daß die Extinktionen zwischen 0,2 und 0,8 liegen. Man mißt gegen eine Blindlösung, bestehend aus 11 ml Wasser, 0,5 ml Schwefelsäure, aufgefüllt mit Methanol zu 100 ml. Zur Berechnung werden mehrere Wege angegeben: Aus der Extinktion am isosbestischen Punkt (wo sich die Absorptionskurven von Benzoesäure und Sorbinsäure schneiden: 233,3 nm) ergibt sich die Gesamtkonzentration beider Konservierungsmittel in der methanolischen Lösung zu $C = e_i/E_i$, wo e_i die bei 233,3 nm beobachtete isosbestische Extinktion

(1 cm) und E_i die spezifische isosbestische Extinktion (1 g/l; 1 cm) bedeuten. Der Gesamtgehalt in der Probe ist dann $p = 0{,}1\ (100 - a) \cdot C/a$, wo a die eingewogene Substanzmenge und $(100 - a)$ einen Korrekturfaktor für das Volumen des Fettes im Meßkolben darstellen. Wegen der Absorption des gelösten Fettes sind vom erhaltenen Prozentsatz abzuziehen für Margarine 0,008% und für Butter 0,028%. Das Mischungsverhältnis der beiden Substanzen kann dann mit weiteren Gleichungen und einem ebenfalls im Original angegebenen Diagramm errechnet werden. Außerdem können die Konzentrationen in der methanolischen Lösung berechnet werden für Sorbinsäure $C_s = 0{,}004195 \cdot e_{258} - 0{,}000219 \cdot e_{228}$, für Benzoesäure $C_b = 0{,}010870 \cdot e_{228} - 0{,}002255 \cdot e_{258}$. Der Prozentsatz errechnet sich aus der gleichen Formel wie oben angegeben. Wegen der Absorption des Fettes sind bei Margarine 0,001% Sorbinsäure und 0,007% Benzoesäure, bei Butter 0,001% Sorbinsäure und 0,026% Benzoesäure in Abzug zu bringen. Eine weitere Berechnungsmöglichkeit ergibt sich aus den d-Werten, welche die störende Allgemeinabsorption berücksichtigen. Die erforderlichen d-Werte sind: $d_{228} = e_{228} - 1/2 \cdot (e_{220} + e_{236})$ und $d_{258} = e_{258} - 1/2 \cdot (e_{252} + e_{264})$. Daraus erhält man die Sorbinsäurekonzentration in der methanolischen Lösung zu $C_s = 0{,}00132 \cdot d_{228} + 0{,}05736 \cdot d_{258}$, die Benzoesäurekonzentration $C_b = 0{,}03632 \cdot d_{228} + 0{,}02647 \cdot d_{258}$. Daraus errechnet sich der Prozentsatz in bekannter Weise. In den d-Werten ist die Absorption des Margarinefettes völlig berücksichtigt, für Butter gilt dies nicht in gleicher Weise, so daß hier noch eine Korrektur erforderlich ist und zwar für Sorbinsäure mit + 0,003% und für Benzoesäure mit − 0,006%. Die Brauchbarkeit des Verfahrens wird tabellarisch belegt.

[1] Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **56**, 128—133 (1960). Reichsuntersuchungsanstalt f. Molkereiprodukte u. Nahrungsfette (Rijkszuivelstation), Leiden (Niederlande).

L. Acker

Zur Identifizierung von Speiseölen zieht H. Heller[1] die *Vier-Temperaturen-probe* von G. Balestrini und G. B. Martinenghi[2] heran. Man ermittelt dabei den Trübungspunkt, den Festpunkt, den Flüssigkeitspunkt und den Klarpunkt auf folgende Weise: Das zu prüfende Öl läßt man in einem Reagensglas, das in schräger Lage in einem Kühlbad (Becherglas) mit Aceton, Alkohol oder einer Mischung von beiden sowie Trockeneis gehaltert ist, sich abkühlen bis auf eine Temperatur, die etwa 5° C oberhalb des vorher grob ermittelten Trübungspunktes liegt. Dann läßt man langsamer abkühlen (je Minute etwa 1° C) und wartet nach je 1° C Abkühlung 2 min. Man fährt mit dem Abkühlen fort, bis sich eine erste Trübung zeigt (Trübungspunkt). Die Temperaturerniedrigung wird dann in der gleichen Weise fortgesetzt, bis sich in dem herausgenommenen und senkrecht gehaltenen Glas die Oberfläche innerhalb 2—4 sec nicht mehr bewegt (Festpunkt). Jetzt kühlt man rasch auf eine Temperatur etwa 5° C unterhalb des Festpunktes ab, verharrt dabei 2 min und bringt das Bad in 5 min auf die Temperatur des Festpunktes. Man erwärmt in Pausen von je 2 min um jeweils 1° C weiter, bis sich die Oberfläche des Öles innerhalb 2—4 sec eben bewegt (Flüssigkeitspunkt). Man läßt die Temperatur weiter steigen (1°/min), wobei die Temperatur jeweils 2 min festgehalten wird, bis das Öl völlig blank ist (Klarpunkt). Die Punkte sollen sich gut reproduzieren lassen. Für einige der bekannten Öle sind die vier Daten tabellarisch angeführt.

[1] Seifen-Öle-Fette-Wachse **86**, 365—367 (1960). — [2] Olearia **10**, 192 (1956); **11**, 126 (1957).

L. Acker

Zur Bestimmung von Lösungsmittelresten in Gewürzölen versetzt P. H. Todd jr.[1] die Probe mit Toluol, das eine bestimmte Menge Benzol als innerer Standard enthält und destilliert. Das Destillat wird gaschromatographisch untersucht. Bestimmt werden die Lösungsmittel *Hexan, Aceton, Methylenchlorid, Isopropanol, Trichlor-*

äthylen, *Äthylendichlorid* und *Methanol*. Für Methanol ist eine gesonderte Bestimmung notwendig, dabei wird Aceton als innerer Standard benutzt. Die Genauigkeit beträgt bei 25 ppm 25%. — *Ausführung*. 50 g des Öles versetzt man in einem 250 ml-Kolben mit 1 ml Toluol, das 2500 ppm Benzol enthält, sowie mit 10 g Natriumsulfat, 50 ml Wasser, 2—3 g lösungsmittelfreiem Detergens (Tide) und 3 Tr. Antischaummittel (Dow Corning A) und destilliert mit einem Clevenger-Destillationsaufsatz (Sci. Glass Apparatus Co., Cat. 59, 1959, Oil Apparatus, Volatile No. JP-5050). Man fängt 15 ml Wasser in Portionen zu je 5 ml auf und nimmt jedesmal auch die flüchtigen Öle ab. Zum gesammelten Destillat gibt man 15 g wasserfreies Kaliumcarbonat und läßt unter Schütteln abkühlen. Dabei gehen alle vorhandenen Lösungsmittel quantitativ in die Ölschicht über. Zur Bestimmung von Methanol wird die wäßrige Schicht sorgfältig abgetrennt und mit 1 ml 0,63%iger Acetonlösung in Wasser versetzt. Dann destilliert man mit einem Clevenger-Aufsatz und fängt genau 1 ml auf. 40μl des oben erhaltenen Öls oder bei Methanol 1 ml Destillat werden an einer polaren Kolonne (Burell Nr. 341-152) mit einem Burell-Kromo-Tog-Gaschromatographen, Modell K-1, chromatographiert. Die Temperatur beträgt 150° C, als Trägergas wird Helium mit einer Fließgeschwindigkeit von 40 ml je Minute verwendet. Zur Auswertung werden die Flächen ausgemessen. ppm Lösungsmittel = Fläche Lösungsmittel/Fläche Benzol · F. Die Konstante F hat folgende Werte: Hexan 47,8; Aceton 32,2; Methylenchlorid 48,3; Isopropanol 33,3; Trichloräthylen 72,9; Äthylendichlorid 54,9; Methanol 55,2. Die Ausbeute wird mit Hilfe eines Faktors K, der unter Standardbedingungen bestimmt wird, berechnet. Prozent Ausbeute = Fläche Lösungsmittel/Fläche Standard · K. Die Konstante K hat die Werte (in derselben Reihenfolge): 98,6; 47,3; 108,8; 47,5; 67,8; 61,1; 94,7. Die Ausbeuten betragen 44—108%.

[1] Food Techn. **14**, 301—305 (1960). Spice Extraction Comp., Kalamazoo, Mich. (USA). MARGOT ZIMMERMANN

Zur Spurenbestimmung von Mangan und Zink in Getreidekörnern beschreibt S. HASIŃSKI[1] ein Verfahren, bei dem die Probe nacheinander auf trockenem und nassem Wege verascht wird, worauf die beiden Elemente polarographisch erfaßt werden. — *Ausführung*. Man bestimmt in etwa 5 g der zerkleinerten Weizenprobe den Wassergehalt, wägt dann so viel in einen Porzellantiegel ein, als 10 g Trockensubstanz entspricht und erhitzt zunächst 20 Std über einer kleinen leuchtenden Gasflamme, hierauf 48 Std im Muffelofen auf 420° C. Den lockeren Rückstand erhitzt man im 100 ml-Kjeldahl-Kolben mit 3,5 ml konz. Salpetersäure bis zum Entweichen brauner Dämpfe, versetzt mit 2,5 ml konz. Schwefelsäure und läßt nach dem Vertreiben der Salpetersäure 1 ml 65%ige Perchlorsäure zutropfen. Die siedende Lösung soll nun hellgelbe Farbe besitzen und nach dem Abkühlen farblos sein. Man verdampft sie vorsichtig zur Trockne und erhitzt dann 20 Std auf 250° C. Der Rückstand wird in einem 10 ml-Meßkolben mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Diese Lösung muß den p_H-Wert 1,3—1,5 besitzen, andernfalls ist die Probe zu verwerfen. Die in der Lösung verteilte Kieselsäure wird nicht abfiltriert. Eine Blindprobe, bei der die gleichen Mengen der Säure in der beschriebenen Art behandelt wurden, ist gleichzeitig anzusetzen. — *Manganbestimmung*. Man bringt 4 ml der obigen Lösung in ein kleines Gefäß, verdünnt mit 2 ml Wasser, taucht Glas- und Kalomelelektrode eines p_H-Meters ein und tropft gesätt. Li_2CO_3-Lösung bis zum p_H-Wert 7,2 $\pm$ 0,1 zu. Dann bringt man in einen 10 ml-Meßkolben und fügt so viel Gelatinelösung zu, daß nach dem Auffüllen mit Wasser die Gelatinekonzentration 0,008% erreicht wird. Nach 30 min langem Durchleiten von Wasserstoff und Absetzen des Niederschlages wird von 1,2 V an polarographiert und mit gleichbehandelten Standardlösungen ausgewertet. Die Blindwerte sind zu berücksichtigen. —

Zinkbestimmung. Man bringt in das Polarographiergefäß 1,5 ml 1 m Ammoniaklösung, 1,5 ml 1 m NH_4Cl-Lösung, 0,8 ml frisch bereitete gesätt. Na_2SO_3-Lösung und Gelatinelösung bis zur Endkonzentration 0,01% Nach 5—10 min fügt man 2 ml der oben gewonnenen Lösung zu und polarographiert nach weiteren 5 min von 0,8 bis 1,4 V. Ausgewertet wird wie oben.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 837—847 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. f. Pflanzenzüchtung u. -Akklimatisierung, Wrocław (Polen). A. KURTENACKER

Fünf Methoden zur Bestimmung von Getreidebrandsporen in Weizen vergleicht R. M. JOHNSON[1]. Es handelt sich dabei um die Messung der Lichtdurchlässigkeit, der Sedimentation, der Katalase-Aktivität, der Lichtabsorption und -reflexion. Die *Lichtabsorptionsmessung*[2] wird als die Methode der Wahl ermittelt. Sie ist einfach durchführbar, zeitsparend (eine Messung dauert 45 sec) und liefert gut reproduzierbare Werte. Zur Messung wird ein „smut meter" der Fa. American Research and Mfg. Comp., Rockville, Md. verwendet. Man mißt die Absorption bei zwei Wellenlängen (800 und 930 nm). Je höher der Gehalt an Brandsporen, desto größer ist die Differenz der Absorptionen. Eine „Eichkurve" wird mit Präparaten aufgestellt, deren Sporengehalt unter dem Mikroskop untersucht wurde.

[1] Cereal Chemistry **37**, 289—308 (1960). US Dept. Agric., Beltsville, Md. (USA). — [2] NORRIS, K. H.: Agric. Engng. **39**, 640, 651 (1958). URSULA BAUMANN

Zur quantitativen Bestimmung beschädigter Stärkekörner in Mehl gehen R. M. SANDSTEDT und P. J. MATTERN[1] davon aus, daß beschädigte Stärkekörner leichter durch Amylasen angreifbar sind als unversehrte. Verff. verwenden ein aus Weizenmehl hergestelltes Enzympräparat, das zu einer bestimmten amylatischen Aktivität gelöst wird. Die nach 1- und nach 2stündiger Bebrütung erhaltene Maltose wird mit Hilfe der Kaliumcyanoferrat(III)-methode bestimmt. Man extrapoliert auf die Zeit 0 und nimmt den so gefundenen Maltosewert bzw. die entsprechende Menge an Stärke als Anteil geschädigter Stärkekörner.

[1] Cereal Chem. **37**, 379—390 (1960). Dept. Biochem. Nutrition, Univ. Nebraska, Lincoln, Nebraska (USA). L. ACKER

Zum Nachweis und zur Bestimmung von Sojamehl in Weizenmehl stützen sich Y. POMERANZ und G. D. MILLER[1] auf die kanariengelbe Fluorescenz, die Sojabohnenpartikelchen im UV-Licht bei schwacher Vergrößerung zeigen. Diese Fluorescenz wird nur von den Zellen des Endosperms gegeben. Durch Vergleich mit Proben bekannter Zusammensetzung lassen sich die Gehalte abschätzen. Die Fluorescenz wird auch durch Erhitzen des Sojamehls nicht beeinflußt, so daß die Methode dem Verfahren, das die Ureaseaktivität zum Nachweis benützt, überlegen ist.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **43**, 442—444 (1960). Kansas State Univ., Dpt. of Flour and Feed Milling Ind., Manhattan, Kan. (USA). L. ACKER

Die Bedingungen für die spektrophotometrische Bestimmung von technischem α-Naphthylessigsäuremethylester in Kartoffeln haben J. KOSIŃSKI und M. NIKONOROW[1] untersucht. Die Lichtabsorptionsmessungen erfolgen am besten in der Chloroformlösung des technischen Esters; er zeigt ein Absorptionsmaximum bei 283 nm; Chloroformextrakte aus Kartoffeln, die den Ester nicht enthalten, besitzen dagegen eine nahezu lineare Lichtabsorptionskurve ohne Maximum. Zur Eliminierung des Absorptionsuntergrundes kann also die Methode der Grundlinie herangezogen werden, deren Wesen und Durchführung eingehend erläutert wird. — *Aufarbeitung der Kartoffelprobe.* Die zu analysierenden Kartoffeln (Probegewicht etwa 100 g) werden auf eine Tiefe von 1 cm abgeschält, die erhaltenen Kartoffelschalen (etwa 35 g Material) werden in einem Mörser mit 35 g reinem trockenem

Sand gut verrieben, die resultierende Paste wird in einem 300 ml-Kolben mit 75 ml Chloroform 30 min lang geschüttelt. Der erhaltene Extrakt wird in einen 200 ml-Meßkolben filtriert, die Kartoffelpaste wird mit weiteren 75 ml Chloroform erneut extrahiert, die beiden Extrakte werden vereinigt und im Kolben mit Chloroform bis zur Marke ergänzt. Die Extraktion wird für dieselbe Kartoffelprobe noch 2 mal auf die gleiche Art wiederholt, so daß schließlich für die spektrophotometrische Messung insgesamt 3 Chloroformextrakte (je 200 ml-Volumen) resultieren.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 925—937 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Militär. Zentrallabor. f. Sanität u. Hygiene, Warszawa (Polen). M. Hřivnáč

Zur qualitativen Trennung der Glykoalkaloide aus Kartoffeln eignet sich nach T. Pierzchalski[1] die Papierchromatographie und die Elektrophorese. Die Möglichkeiten der quantitativen Auswertung sollen noch geprüft werden. — *Papierchromatographie.* Man arbeitet nach dem Rundfilterverfahren auf einem Filter aus Whatman-Papier Nr. 1 von 112 mm ⌀. Die Lösungen der Glykoalkaloide in 0,1 n Säure werden auf 3—6 Punkten eines Kreises von 12 mm ⌀ aufgetragen, den man um den Mittelpunkt des Filters gezeichnet hat. Nach dem Trocknen der aufgebrachten Tropfen im warmen Luftstrom legt man das Rundfilter auf eine Kristallisierschale von 95 mm ⌀ und 40 mm Höhe, die das Lösungsmittelgemisch [60 ml Isobutanol oder n-Butanol (mit Wasser gesättigt), 40 ml Aceton und 25 ml Wasser] enthält. Das Rundfilter bedeckt man mit einer Glasplatte und stellt die Schale in einen 5 l-Exsiccator, auf dessen Boden sich Wasser befindet. Nach einstündiger Sättigung durch die Lösungsmitteldämpfe taucht man die Papierzunge des Rundfilters in das Lösungsmittelgemisch. Das Chromatogramm ist binnen 2—3 Std entwickelt. Nach dem Trocknen an der Luft macht man die Flecken mit Dragendorffs-Reagens sichtbar. Die Trennung der Glykoalkaloide hängt von der Art der Säure ab, in der sie gelöst worden sind. In salz-, schwefel-, phosphor- und essigaurer Lösung liefern die Glykoalkaloide aus verschiedenen Kartoffelsorten nur eine farbige Ringzone, in oxal-, wein- und besonders citronensaurer Lösung mehrere Ringzonen. — Die in den Glykoalkaloiden enthaltenen Zucker *Rhamnose*, *d-Xylose* sowie *d-Glucose* und *Galaktose* lassen sich aus dem Hydrolysat ebenfalls papierchromatographisch trennen. Als Lösungsmittel dient das Gemisch n-Butanol-Aceton-Wasser (4:4:2). Zum Sichtbarmachen benutzt man eine Lösung von Anilin mit Oxalsäure in Alkohol. — *Zur elektrophoretischen Trennung der Glykoalkaloide* arbeitet man in Britton-Robinson-Puffer von p_H 4—5 (Whatman-Papier Nr. 1, 5 mA, 150 V). Nach 4—6 Std wäscht man den Papierstreifen aus, trocknet ihn an der Luft und ruft die Zonen mit Dragendorffschem Reagens hervor. Die Wanderungsgeschwindigkeit von *Demisin* ist geringer als die von *Solanin* und *Chaconin*.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 287—290 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Landwirtsch. Hochsch. Sopot (Polen). H. Freytag

Den Zusammenhang zwischen der Anticholinesterasewirkung und dem Solaningehalt in Kartoffeln untersuchen D. C. Abbott, K. Field und E. I. Johnson[1]. Die Esteraseaktivität wird mikropotentiometrisch[2], der Solaningehalt spektrophotometrisch[3] bestimmt. Die Ergebnisse zeigen, daß Solaningehalt und Esterasewirkung einander proportional sind; ob die Fermentreaktion aber dem Solanin direkt zugeschrieben werden kann[4], kann nicht entschieden werden. Bei p_H 9,4 wird aus dem Kartoffelpreßsaft eine Substanz ausgefällt, die 90% der Anticholinesteraseaktivität enthält.

[1] Analyst **85**, 375—376 (1960). Lab. of Government Chemist, London (England). — [2] Hensel, J., Hewitt, Sheets u. Scott: Techn. Bull. Chemagro Corp. 1954. — [3] Baker, L. C., L. H. Lambitt u. C. B. Meredith: J. Sci. Food Agric. **6**, 197 (1955). — [4] Pokrovsky, A. A.: Biochimia (russ.) **21**, 683 (1956). Ursula Baumann

Milch. *Die Genauigkeit der Laktometer-Feldmethode zur Bestimmung der festen Nichtfett-Bestandteile der Milch* überprüften R. C. Lamb, L. D. McGilliard und J. R. Brunner[1]. Es wurden mit dem Watson-Laktometer[2] an mehreren tausend Kühen in 5 Kreisen Michigans direkt auf dem Felde und anschließend im Laboratorium je 2 Bestimmungen durchgeführt. Zwischen den Feld- und den Laboratoriumswerten betrug die Übereinstimmung 97%, zwischen den Doppelbestimmungen sowohl im Laboratorium als auch bei der Feldmethode 99%. Verff. schließen aus ihren Untersuchungen, daß das kleine Watson-Laktometer genügend genaue Werte liefert, wenn die Temperatur auf 102 ± 0,5° F (39° C) mit Hilfe eines Wasserbades konstant gehalten wird. Innerhalb dieses Temperaturintervalles ist eine Temperaturkorrektur nicht notwendig. Bei der ermittelten guten Übereinstimmung von Parallelwerten sind Doppelbestimmungen nicht erforderlich.

[1] J. Dairy Sci. **43**, 491—495 (1960). Mich. State Univ., East Lansing, Mich. (USA). — [2] Watson, P. D.: J. Dairy Sci. **40**, 394 (1957). — Madden, D. E., u. J. R. Brunner: J. Dairy Sci. **41**, 783 (1958). Margot Zimmermann

Zur Bestimmung von Strontium-90/Yttrium-90, Barium-140 und Caesium-137 in Milch geben G. K. Murthy, L. P. Jarnagin und A. S. Goldin[1] eine Methode an, bei der zunächst *Phosphat* und *Calcium* durch Salpetersäurebehandlung entfernt werden, das Strontium-90 durch Extraktion von Yttrium-90 bestimmt[2], dann das Caesium-137 als Phosphormolybdat gefällt[3] und nach Reinigung als Hexanitrokobaltat(III) bestimmt wird. Im Original sind die Arbeitsvorschriften sehr genau beschrieben. Die Verff. haben bereits Ergebnisse von Analysen an Milchproben mit der obengenannten Methode publiziert[4].

Diese Methode zur Strontium-90-bestimmung in Milch[1] haben G. K. Murthy, J. E. Coakley und J. E. Campbell[5] so verbessert, daß auf eine Veraschung verzichtet werden kann. Man fügt zu 1 l der Milch (20° C) als Träger 1 ml 1 m Strontiumnitratlösung, setzt 1 l 24%ige Trichloressigsäurelösung zu, filtriert nach 15 min, setzt zum Filtrat 4—5 Tr. Mischindicatorlösung zu (0,1 g Thymolblau + 0,1 g Phenolphthalein in 100 ml 50%igem Alkohol), bringt den p_H-Wert mit 6 n Natronlauge auf 8,5—9,0, fügt 50 ml 3 n Sodalösung zu, läßt 4 Std stehen, saugt die Hauptmenge der überstehenden Lösung ab, zentrifugiert die übrigbleibende Suspension 15 min lang in 250 ml-Zentrifugengläsern, wäscht die Fällung noch mit 200 ml Wasser und überführt sie mit verd. Salpetersäure in ein 250 ml-Becherglas. Anschließend verwendet man die bereits beschriebene Methode zur Strontium-90-Bestimmung[1].

[1] J. Dairy Sci. **42**, 1276—1287 (1959). Robert A. Taft Sanitary Engng. Center, Cincinnati, Ohio (USA). — [2] Goldin, A. S.: AEC Rept., TID-7517 (Pt-Ib), 233 (1956). — [3] Kahn, B., D. K. Smith u. C. P. Straub: Analyt. Chemistry **29**, 1210 (1957); vgl. diese Z. **161**, 381 (1958). — [4] J. Amer. Publ. Health **49**, 225 (1959). — [5] J. Dairy Sci. **43**, 151—154 (1960). Milk and Food Res. and Radiol. Health Act., Robert A. Taft Sanitary Engng. Center, Cincinnati, Ohio (USA).

Klaus Brodersen

Zur Bestimmung von Aldehyden und Ketonen in Lebensmitteln geben V. Hamann und A. Hermann[1] eine titrimetrische Mikromethode an. Sie beruht auf der Umsetzung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin, worauf der Überschuß an Reagens durch Umsetzung mit Jod und Titration des Überschusses mit Thiosulfat bestimmt wird. Die optimalen Bedingungen für die Umsetzung mit Dinitrophenylhydrazin variieren je nach Substanz und sind von den Verff. für eine große Anzahl von Carbonylverbindungen ermittelt und tabellarisch zusammengestellt worden. Das Vorgehen im einzelnen wird sehr eingehend beschrieben. Die Genauigkeit des Verfahrens, die mit 1% angegeben wird, hängt von der strengen Einhaltung der

Bedingungen ab. Das Verfahren ist auch als Makromethode anwendbar und läßt sich zu einem photometrischen Verfahren ausbauen, bei dem der Überschuß an Reagens photometrisch erfaßt wird.

[1] Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **56**, 95—99 u. 133—138 (1960). Dtsch. Forsch.-anstalt Lebensmittelchemie, München. L. Acker

Zur Identifizierung flüchtiger Carbonylverbindungen aus Cheddarkäse destillieren E. A. Day, R. Bassette und M. Keeney[1] die flüchtigen Verbindungen aus einer wäßrigen Aufschlemmung des Käses und überführen die Carbonylverbindungen in die 2,4-Dinitrophenylhydrazone. Die verschiedenen Derivate werden durch Verteilungschromatographie an Celite aufgetrennt mit Nitromethan als stationärer und Hexan als mobiler Phase. Die einzelnen Zonen werden durch Elution mit Hexan ausgewaschen, die Eluate eingedampft und deren Rückstände nach Möglichkeit umkristallisiert. Die Identifizierung erfolgt durch Mischmelzpunkt und Papierchromatographie. Das Verfahren ist im Original ausführlich beschrieben.

[1] J. Dairy Sci. **43**, 463—474 (1960). Dairy Dpt., Univ. of Maryland, College Park, Md. (USA). L. Acker

Zur quantitativen Bestimmung von Malonaldehyd in ranzigen Lebensmitteln und in Fleisch, mit *2-Thiobarbitursäure* benützen B. G. Tarladgis, B. M. Watts, M. T. Younathan und L. Dugan jr.[1] eine Destillationsmethode. — *Arbeitsvorschrift.* 10 g Fleisch werden in einem Mixgerät mit 50 ml dest. Wasser 2 min behandelt. Man überführt die Mischung quantitativ in den Kolben einer Kjeldahl-Apparatur unter Nachwaschen mit weiteren 47,5 ml dest. Wasser. Durch Zugabe von 2,5 ml 4 n Salzsäure bringt man auf p_H 1,5. Man destilliert nach Zugabe eines Antischaummittels und von Siedesteinchen, sammelt etwa 50 ml Destillat möglichst innerhalb von 10 min und pipettiert nach Durchmischen 5 ml in einen 50 ml-Kolben mit Glasstöpsel. Man versetzt mit 5 ml der Thiobarbitursäurereagenslösung (0,02 m Lösung von 2-Thiobarbitursäure in 90%iger Essigsäure), mischt gut durch und stellt 35 min in ein siedendes Wasserbad. Eine Blindprobe mit dest. Wasser wird auf die gleiche Weise behandelt. Man kühlt 10 min in Leitungswasser ab und mißt die Extinktion gegen die Blindprobe bei 538 nm. Durch Multiplikation mit 7,8 erhält man Milligramm Malonaldehyd in 1000 g Fleisch. Die Einflüsse von p_H-Wert, der Erhitzungsdauer während der Destillation sowie der Destillatmenge werden diskutiert.

[1] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **37**, 44—48 (1960). Florida State Univ., Tallahassee, und Amer. Meat Inst. Found., Chicago, Ill. (USA). L. Acker

Zur Bestimmung von Kollagen in Rindfleisch geben R. Adams, D. L. Harrison und J. L. Hall[1] eine enzymatische Methode an. Nach vorbereitenden Untersuchungen eignet sich hierfür besonders das Enzympräparat „Protease 15" der Fa. Rohm & Haas Co. — *Arbeitsweise.* Von dem gemahlenen und gut gemischten Fleisch werden 10 g eingewogen, mit 40 ml Wasser, 0,1 g des Enzympräparats und so viel 0,75 n Natronlauge versetzt, wie notwendig ist, um p_H 7,35 einzustellen. Man rührt 1 min lang und gibt 1 ml Toluol als Antisepticum zu. Die Proben werden in einem Wasserbad von 40° C 16 Std geschüttelt und dann auf 25° C abgekühlt. Durch Zugabe von 1 n Schwefelsäure stellt man auf p_H 5,0 ein. Mit einer Phosphatlösung, hergestellt aus 0,06 m Phosphorsäure und so viel Natronlauge, wie zur Einstellung auf p_H 5,0 notwendig ist, werden die löslichen Stickstoffsubstanzen ausgewaschen. Der unlösliche Rückstand wird im Autoklaven behandelt. Dabei wird das Kollagen in Gelatine umgewandelt und läßt sich dann von dem restlichen Muskelprotein abtrennen. Die

nach der Waring blender-Methode von L. M. Hartley und J. L. Hall[2] gewonnenen Werte für Kollagen waren signifikant höher als die auf enzymatischem Wege ermittelten.

[1] J. agric. Food Chem. 8, 229—232 (1960). Dept. Foods Nutrition Chem., Kansas State Univ., Manhattan, Kan. (USA). — [2] Food Res. **14**, 195 (1949). L. Acker

Die Bestimmung von Menthylsalicylat in Citronenöl beschreibt W. L. Stanley[1]. Nach chromatographischer Trennung auf Chromatostrips (Glasstreifen) wird das Menthylsalicylat mit Alkohol eluiert und bei 307 nm absorptiometrisch bestimmt. — *Arbeitsweise.* Die Chromatostrips werden mit 57,0 g Kieselsäure (an Stelle von 5,7 g) wie früher beschrieben[2] hergestellt. Sie werden nicht ausgewaschen. Man bringt 0,02 ml des zu untersuchenden Öls etwa 1,5 cm vom oberen Rande entfernt auf und hängt den Glasstreifen in ein großes Reagensglas mit seitlichem Ansatz[3]. In dem Ansatz befindet sich das Laufmittel, eine 25%ige Lösung von Äthyläther in Petroläther (30—60° C). Ein Docht aus Filtrierpapier reicht vom oberen Rand des Glasstreifens in den Ansatz hinein und ermöglicht so die absteigende Entwicklung. Sobald die Lösungsmittelfront den unteren Rand des Streifens erreicht hat, nimmt man ihn heraus, trocknet und markiert unter UV-Licht die dunkle Zone, die auf den letzten 3,8—6,5 cm des Streifens sichtbar wird. Man trennt diese Zone ab, sammelt alles auf gewachstem Papier und eluiert in einem Reagensglas mit 5 ml 95%igem Äthanol. Unter gelegentlichem Schütteln läßt man 15 min stehen, saugt die Lösung über ein Filterstäbchen in eine Quarzküvette und mißt die UV-Absorption bei 307 nm. Die Eichkurve für 0,1—0,5 g Menthylsalicylat/25 ml ist gerade.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **42**, 643—646 (1959). Agricult. Res. Service, Albany, Calif. (USA). — [2] Stanley, W. L., S. H. Vannier u. B. Gentili: J. Assoc. off. agric. Chemists **40**, 282 (1957); vgl. diese Z. **160**, 391 (1958). — [3] Stanley, W. L., u. S. H. Vannier: J. Assoc. off. agric. Chemists **40**, 582 (1957); vgl. diese Z. **160**, 460 (1958). Margot Zimmermann

Vitamine. *Zur Bestimmung einiger B-Vitamine in Multivitaminpräparaten* werden von A. W. M. Indemans und H. E. J. Rademakers[1] folgende Methoden empfohlen: Die Bestimmung von *Vitamin* B_1 wird nach der fluorimetrischen Methode der U.S.P. XV vorgenommen mit der Abänderung, daß die Trübung der Isobutanolschicht nicht durch Zentrifugieren, sondern durch Zugabe von abs. Alkohol beseitigt wird. Die Fluorescenz ist proportional der Konzentration bis zu 5 μg Vitamin B_1/10 ml. *Vitamin* B_2 wird ebenfalls fluorimetrisch nach U.S.P. XV ermittelt mit dem Unterschied, daß der p_H-Wert auf 4,8 eingestellt wird. Proportionalität zwischen Fluorescenzintensität und Konzentration besteht im Bereich von 0,1—0,5 μg je Milliliter. Zur Entfernung störender Stoffe wird die Permanganatoxydation angewendet, die allerdings die Fluorescenzintensität beeinflußt. Dieser Einfluß wird jedoch durch die Methode des inneren Standards berücksichtigt. *Vitamin* B_6 wird nach der Methode von M. Hochberg, D. Melnick und B. L. Oser[2] mit 2,6-Dibromchinonchlorimid bestimmt. Die Stabilität der Färbung wird erhöht durch Herabsetzung der Puffermenge und Erhöhung der Isopropanolmenge. *Nicotinsäureamid* erfaßt man zweckmäßig nach der Bromcyanmethode, verfährt jedoch dabei nicht nach der Vorschrift der U.S.P. XV, die als unzuverlässig angesehen wird, sondern nach einer Variante von W. I. M. Holman[3], die mit einem starken Hypobromitreagens arbeitet und den Überschuß durch Phenol entfernt. — Mit diesen Verfahren wurden die Vitamingehalte von 14 verschiedenen *Vitamin B-Komplex-Injektionslösungen* und 12 verschiedenen *Multivitamintabletten* untersucht und die Ergebnisse mitgeteilt. Zur Bestimmung sind die Injektionsflüssigkeiten einfach mit Wasser verdünnt worden, die Tabletten wurden mit warmem Wasser extrahiert.

Im Falle des Vitamins B_6 ist in Gegenwart von Ascorbinsäure oder anderen reduzierenden Substanzen oder bei teilweise zersetzten Präparaten die Behandlung mit MnO_2 nach HOCHBERG[2] zu empfehlen.

[1] Pharmac. Weekbl. **95**, 377—393 u. 413—425 (1960) [Holländisch]. (Mit engl. Zus.-fass.) Lab. d. Nederlandse Apothekers, Utrecht (Holland). — [2] J. biol. Chemistry **155**, 109, 119, 129 (1944). — [3] Biochemic. J. **56**, 513 (1954); vgl. diese Z. **146**, 462 (1955). L. ACKER

Mikrogramm-Mengen Kobalt aus Vitamin B_{12} wurden von D. G. KAISER und W. W. MEINKE[1] durch Anwendung eines Schnellaktivierungsverfahrens in *Rattennierengewebe* und in *Vitaminpräparaten* analysiert. Ein nur 15 min dauerndes radiochemisches Trennungsverfahren in Verbindung mit einer spektroskopischen γ-Strahlmessung gestattet die Verwendung des 10,5 min ^{60m}Co-Isotops. Bei einem Thermalneutronenfluß von 10^{12} n/cm^2/sec lag die untere Grenze der Bestimmbarkeit bei etwa $5 \cdot 10^{-8}$ g Co. Das Meßsystem wurde mit ^{137}Cs, ^{60}Co, ^{203}Hg, ^{75}Se und ^{113}Sn-Standards eingestellt; es wurden Spektren im Bereich von 0—0,25 und 0—2,0 MeV erhalten. Die Menge an ^{60m}Co wurde aus dem 0,059 MeV-Maximum bestimmt und das langlebige, rückgewonnene Isotop ^{60}Co unter Verwendung der Maxima bei 1,17 und 1,33 gemessen. Die Innenseite des Bestrahlungsgefäßes wurde für Monitorzwecke mit 0,5—1,0 mg Goldblättchen (in Plastik) ausgekleidet, diese nach der Bestrahlung in Königswasser gelöst und mit dest. Wasser auf 10 ml verdünnt. Ein Teil dieser Lösung wurde spektrometrisch auf ^{198}Au von 4,11 keV gemessen. Das Verfahren kann auch auf Co-haltige Vitaminpräparate, wie Myadec, angewendet werden, indem einzelne Gelatinekapseln bestrahlt und wie oben chemisch getrennt und γ-spektrometrisch gemessen werden. — *Ausführung.* Den Ratten wird 10 bis 12 Std vor ihrem Tod Vitamin B_{12}, das 45 μg Co enthält, injiziert; die Nieren werden operativ entfernt, an der Luft bei Raumtemperatur 24 Std getrocknet, gewogen und in Hüllen aus 4 mm dickem Polyäthylenfilm gepackt, die in der Hitze versiegelt werden. Dann werden die Proben unter Einhaltung von geeigneten Vorsichtsmaßregeln (Goldplättchenbelag) 30 min bei voller Stärke im Reaktor bestrahlt; währenddessen werden in einem Nickeltiegel zu 10 mg Kobalt-Trägerlösung und einer bekannten Menge 5,2 Jahre-^{60}Co-Tracer 3 Plätzchen Natriumhydroxyd gegeben, und die Lösung wird bis beinahe zur Trockne erhitzt. 2 min vor Beendigung der Bestrahlung werden 10 g Natriumperoxyd in den Tiegel gegeben und alles geschmolzen. Die bestrahlte Probe läßt man dann 1 min lang in dieser Schmelze zugedeckt mitschmelzen, man kühlt den Tiegel von außen durch Eintauchen in kaltes Wasser, löst die Schmelze in 50 ml dest. Wasser, fügt 50—70 ml flüssigen Stickstoff zur Kühlung zu und versetzt dann langsam mit 15—20 ml Eisessig. Dieses Gemisch gibt man bei p_H 5—6 in einen 150 ml Scheidetrichter, der 25 ml 3%ige 8-Hydroxychinolinlösung in Chloroform enthält, und schüttelt 1 min gut durch. Mit 10 ml 9 m Salzsäure kann man das Kobalt aus der organischen Phase zurückextrahieren, dann in salzsaurer Lösung durch Natriumperoxyd als Oxyd ausfällen und nach dem Auswaschen spektrometrisch messen. Zum Beispiel fand man 1—3 μg Co im Rattennierengewebe 10—12 Std nach der Injektion von 45 μg Co als Vitamin B_{12}. Kupfer und Mangan stören, wenn sie im Gewebe in höheren Konzentrationen als das Co vorliegen.

[1] Talanta (London) **3**, 255—260 (1960). Univ. Ann Arbor, Mich. (USA).
LISELOTT JOHANNSEN

Den Einfluß von Flavonoiden auf die photometrische Bestimmung der Ascorbinsäure mit 4-Methoxy-2-nitranilin haben J. DAVÍDEK und E. DAVÍDKOVÁ[1] untersucht. Die Farbreaktion beruht auf der Kupplung des Diazoniumsalzes der genannten Base mit der Lactonform der Ascorbinsäure. Dabei treten Störungen überall dort auf, wo zur

Kupplung geeignete phenolische Substanzen als Begleitstoffe zu erwarten sind. An Modellsubstanzen wie Rutin und Quercetin wurde gezeigt, daß diese Flavonoide, falls in gleicher Konzentration wie Ascorbinsäure vorliegend, die Extinktion kaum beeinflussen; in achtfachem Überschuß dagegen können die Werte bis zu 30% abweichen, wobei Rutin die Extinktionen erhöht, Quercetin aber erniedrigt. — *Arbeitsvorschrift*, im wesentlichen nach M. Schmall, C. W. Pifer und E. G. Wollish[2]. Man diazotiert 2 ml 4-Methoxy-2-nitranilinlösung (500 mg der Substanz mit FP 125° C in 125 ml Eisessig lösen und mit 10%iger Schwefelsäure zu 250 ml auffüllen) mit 2 ml 0,2%iger Natriumnitritlösung in einem 200 ml-Meßkolben. Man schwenkt um, bis die Färbung verschwunden ist, setzt 75 ml Isopropanol oder Äthanol (beide Alkohole vorher mit $AgNO_3$ und Aluminiumamalgam reinigen) und nach Umschwenken die ascorbinsäurehaltige Lösung zu, macht mit 25 ml 10%iger Natronlauge alkalisch, füllt mit dest. Wasser zur Marke auf und photometriert bei 570 nm gegen eine Blindprobe, bei der an Stelle von Ascorbinsäure das gleiche Volumen 0,5%ige Oxalsäurelösung verwendet wird. Bei ascorbinsäurehaltigen Extrakten mit Eigenfärbung ist außerdem der Blindwert der Probe zu berücksichtigen, wozu man alle Reagentien außer Methoxynitranilin zusetzt.

[1] Nahrung **3**, 515—519 (1959). Zentralforsch.-Inst. Lebensmittelindustrie, Prag (ČSR). — [2] Analyt. Chemistry **25**, 1486 (1953); vgl. diese Z. **146**, 293 (1955).

L. Acker

Zur Bestimmung von Phosphorwasserstoff-Resten in begastem Getreide verwendet F. Strache[1] Dräger-Arsenprüfröhrchen Nr. 0,05a. Hiermit ist die Bestimmung wesentlich empfindlicher und einfacher als mit der Methode nach Wayne, E. White und A. Bushey[2], wobei der Phosphorwasserstoff mit $HgCl_2$ umgesetzt und die entstandene Säure titriert wird. Da aber Mengen unter 50 µg PH_3/t Getreide (zulässige Grenze) nachgewiesen und bestimmt werden müssen, entspricht dies in einer Probenmenge von 5 kg einer Menge von nur 0,22 ml 0,1 n Salzsäure, die zu titrieren sind. Bei Verwendung der Arsenprüfröhrchen genügt eine Probenmenge von 100 g. Die Prüfröhrchen (5×110 mm) enthalten eine 80 cm lange Schicht mit Bleiacetat getränktes Kieselgel und durch eine Filterplatte abgetrennt eine 30 cm lange hellgelbe Schicht mit Goldchlorid-Silbernitrat-Gemisch getränktes Kieselgel. Nach Durchgang von PH_3 entsteht eine violettschwarze Zone, deren Länge der durchgeleiteten Menge proportional ist. PH_3 reduziert wesentlich stärker als AsH_3, und zwar zeigen 5 µg PH_3, aus Getreide entwickelt, die gleiche Farbzonenlänge wie 23 µg As_2O_3 an. Ein Vergleichsröhrchen kann man auf Grund dieser Feststellung auch — da PH_3-Standardproben schwierig herzustellen sind — mit 2,3 ml Arsenlösung (10 mg As_2O_3/l) herstellen. — *Arbeitsweise.* 100 g Getreide werden in einen 250 ml-Kolben mit doppeltdurchbohrtem Stopfen gegeben. In einer Bohrung befindet sich ein Scheidetrichter mit bis zum Boden reichendem Rohr, in dem anderen steckt ein kurzer Kugelkühler, an den absteigend das Dräger-Röhrchen anschließt. Das Prüfröhrchen ist über eine Waschflasche an die Wasserstrahlpumpe angeschlossen. Nach Einregulierung eines gleichmäßigen, schnellen Saugstromes (1 l/8 min) wird aus dem Scheidetrichter eine Mischung aus 50 ml Methanol und 50 ml 25%iger Schwefelsäure zugegeben. Bei geöffnetem Scheidetrichterhahn erhitzt man den Kolben so zum Sieden, daß keine Flüssigkeit in den Scheidetrichter zurücksteigt. Nach 2 min entfernt man die Flamme, schüttelt noch einmal gut um und saugt noch 10 min weiter. Die Farbzone am Prüfröhrchen darf nicht länger als 2,3 mm sein. Das entspricht dem Grenzwert von 50 µg PH_3/t Getreide.

[1] Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **56**, 173—175 (1960). Hyg. Inst., Hamburg. — [2] J. Amer. chem. Soc. **66**, 1666 (1944).

Margot Zimmermann

Zur Bestimmung von Hexachlorcyclohexan (HCH)-Rückständen in Lebensmitteln kombiniert R. Wood[1] mehrere Verfahren. Zunächst wird der Hexanextrakt der zu untersuchenden Probe, wie von G. A. Sergeant und R. Wood[2] bei der Erfassung von DDT-Rückständen beschrieben, mit einer Mischung konz. und rauchender Schwefelsäure behandelt, wobei HCH unangegriffen bleibt. Die Aufschlußflüssigkeit wird mit Hexan ausgeschüttelt, die Auszüge werden beim Durchlauf durch eine Celite-Schwefelsäure-Säule gereinigt und nach Zugabe von 2 Tr. Paraffin auf wenige Milliliter eingedampft. Etwa im Hexan vorhandene aromatische Verunreinigungen werden vor der Dechlorierung mit CO_2 (dargestellt durch Decarboxylierung von Malonsäure mittels Eisessig) ausgetrieben. Im gleichen Kölbchen wird dann nach Zugabe von Zinkstaub HCH in Benzol übergeführt. Weiter wird nach dem Verfahren von M. S. Schechter und I. Hornstein[3] vorgegangen, bei dem das so gewonnene Benzol in m-Dinitrobenzol übergeführt und in alkalischer Lösung durch die Farbreaktion mit Äthylmethylketon photometrisch erfaßt wird. Die Apparatur ist mit einer kleinen Änderung die gleiche, wie sie von G. A. Sergeant[4] beschrieben worden ist. Weitere Modifikationen beziehen sich auf die Zusammensetzung der Nitriersäure (1 Teil rauch. Salpetersäure und 5 Teile konz. Schwefelsäure) und die Zeitdauer der Dechlorierung, die auf $1^1/_2$ Std erhöht ist. Zur Extraktion von m-Dinitrobenzol wird an Stelle von Äther Methylenchlorid benützt. Durch kräftiges mechanisches Schütteln ist der Zeitbedarf für die Farbentwicklung abgekürzt worden.

[1] Analyst **85**, 21—24 (1960). Lab. Government Chemist, Clement's Inn Passage, London (England). — [2] Analyst **84**, 423 (1959); vgl. diese Z. **175**, 131 (1960). — [3] Analyt. Chemistry **24**, 544 (1952); vgl. diese Z. **139**, 307 (1953). — [4] Analyst **83**, 335 (1958); vgl. diese Z. **172**, 229 (1960). L. Acker

Zur Bestimmung von künstlichen Teerfarbstoffen, insbesondere Citrus Red No. 2 [1-(2,4-Dimethoxyphenylazo)-2-naphthol] (nicht mehr zulässig) und Oil Red XO (1-Xylylazo-2-naphthol) auf Orangen verfahren W. Przybylski, R. B. Smyth und G. G. McKeown[1] folgendermaßen: In einem mit drei Glasstäben ausgelegten Trichter wird jede Frucht aus einer Pipette mit jeweils 25 ml Chloroform abgespült. Man sammelt die Waschflüssigkeit, füllt auf 250 ml auf, dampft davon 50 ml auf dem Wasserbad zur Trockne und nimmt mit 25 ml Petroläther auf. Diese Lösung gibt man auf eine Säule aus Al_2O_3 (25 mm ⌀, 40 mm Höhe), wäscht mit 50 ml Petroläther und 200 ml CCl_4 nach und verwirft die Waschflüssigkeit. Die Farbstoffe eluiert man mit Äthanol und dampft das Eluat auf dem Wasserbad ein. Man löst in wenigen Tropfen $CHCl_3$ und trägt auf Whatman-Papier 3 MM (18×57 cm) in Form eines langen Streifens auf. Das Papier wurde vorher in eine 5%ige Lösung von leichtem Mineralöl in Äther getaucht und an der Luft getrocknet. Man entwickelt im absteigenden Verfahren mit Aceton-Wasser (6:4) 3 Std lang. Aus dem getrockneten Chromatogramm schneidet man die farbigen Zonen aus, eluiert mit Äthanol und mißt die Eluate im Spektralphotometer durch. Die Indentifizierung und Bestimmung erfolgt an Hand der Standard-Absorptionskurven. Zum qualitativen Nachweis genügt es, die entsprechenden Farbstoffe mitlaufen zu lassen. R_f-Werte für Carotin 0,0, Oil Red XO 0,2, Citrus Red No. 2 0,7.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **43**, 274—278 (1960). Food a. Drug Lab., Dep. Nat. Health Welfare, Ottawa, Ont. (Canada). L. Acker

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Bei der Borbestimmung in pflanzlichem Material treten nach Untersuchungen von J. T. HATCHER[1] beim nassen Aufschluß erhebliche Verluste an Bor auf. Bei einer Anzahl von Pflanzenproben wurden durch nassen Aufschluß nur etwa 45—80% der Bormenge des trockenen Aufschlusses gefunden. Es wird deswegen empfohlen, für die Borbestimmung das Pflanzenmaterial trocken zu veraschen.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 726 (1960). U.S.Dep. of Agriculture, Riverside, Calif. (USA). G. DENK

Ihre Nitratbestimmung in Pflanzensubstanzen mit 1,2,4-Xylenol[1] verbesserten und vereinfachten R. BALKS und I. REEKERS[2], nachdem sich im Rahmen einer internationalen Arbeitsgruppe herausgestellt hatte, daß die nach diesem Verfahren ermittelten Werte oft höher lagen als die nach anderen Methoden festgestellten Nitratgehalte. Wird der Pflanzenextrakt vor der eigentlichen Bestimmung durch Aluminiumoxyd filtriert, so stimmen die erhaltenen Werte gut mit den nach anderen Methoden gefundenen überein. — *Arbeitsweise.* 1 g der lufttrockenen und auf eine Teilchengröße von < 1 mm gemahlenen Pflanzensubstanz wird in einer 250 ml-Polyäthylenflasche mit 100 ml Kupfersulfatlösung (1 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ in 100 ml Wasser) 30 min maschinell geschüttelt. Der Extrakt wird durch ein Allihnsches Rohr von 1 cm ⌀, das eine 10 cm hohe Schicht von nitratfrei gewaschenem und dann 6 Std bei 600° C geglühtem Aluminiumoxyd enthält, gesaugt, bis 10 ml durchgelaufen sind. 2,5 ml des Filtrates werden in einem 250 ml-Erlenmeyer-Kolben mit 100 mg 1,2,4-Xylenol und 20 ml Schwefelsäure (D 1,80) versetzt, 10 sec lang geschüttelt und mit 60 ml Wasser verdünnt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung in einem Scheidetrichter mit 30 ml Äther ausgeschüttelt. Die organische Schicht wird dann mit 25 ml 5%iger Natronlauge geschüttelt. Nun wird die wäßrige Phase in 2 cm Schichtdicke bei 430 nm gegen eine Blindprobe photometriert, die aus dem über Aluminiumoxyd filtrierten Extrakt und durch gleiche Behandlung, jedoch ohne Xylenolzusatz, erhalten wurde. Die Eichkurve wird durch gleiches Behandeln und Photometrieren wie bei der Analyse aus Kaliumnitratlösungen aufgestellt, die 0, 50, 100, 150 und 200 μg Nitrat in 2,5 ml enthalten.

Die Ursachen für die Störungen bei der ursprünglichen Methode von BALKS und REEKERS ermittelten C. L. HARBERTS und G. THIJSEN[3]. Verff. fanden, daß in Wirklichkeit nicht nur das abgetrennte Nitroxylenol, sondern auch noch andere Stoffe photometriert werden. Sie nehmen an, daß im Pflanzenextrakt das Xylenol bei Anwesenheit von konz. Schwefelsäure außer mit Nitrat noch mit anderen Stoffen reagiert, z. B. mit verschiedenen aus Kohlenhydraten durch Hydrolyse entstandenen Zuckern. Arbeitet man folgendermaßen, so liegen die Werte richtig: Die lufttrockene Substanz wird in einem 50 ml-Meßkolben $^1/_2$ Std mit 10 ml Kupfersulfatlösung (34 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$/l) und 10 ml Kalkmilch (34 g CaO/l) geschüttelt. Nach Zusatz eines Tropfens Octylalkohol wird zur Marke aufgefüllt, filtriert und ein aliquoter Teil des Filtrates nach der ursprünglichen Methode verarbeitet.

[1] BALKS, R., u. I. REEKERS: Landwirtsch. Forsch. **6**, 121 (1954). — [2] Landwirtschaftl. Forsch. **13**, 134—136 (1960). Landwirtschaftskammer Westfalen-Lippe, Münster. — [3] Landwirtschaftl. Forsch. **13**, 128—134 (1960). Inst. biol. analyt. Unters. Landwirtschaft, Wageningen (Niederlande). R. ELLMER

Eine Methode zur Bestimmung von Phosphor-32 in lebenden Pflanzen, bei der keine Veraschung der Pflanzen nötig ist, beschreiben M. H. MILLER und C. H. E. WERKHOFEN[1]. Die Verff. haben die Methode von W. G. DUNCAN und A. J. OHL-

ROGGE[2] dadurch verbessern können, daß sie durch eine vertikal gestellte Plexiglasplatte, auf die die Pflanzenblätter durch ein Plexiglasnetz gepreßt werden, immer einen definierten Abstand zwischen den Zählrohren und den Blättern schaffen. Die Arbeitsweise und einige Ergebnisse sind im Original beschrieben.

[1] Canad. J. Soil Sci. **39**, 205—214 (1959). Ont. Agr. College Guelph, Ontario (USA). — [2] Agron. J. **49**, 57 (1957). KLAUS BRODERSEN

Die Glucoseoxydase-Methode wird von E. F. POTTER, J. R. WILSON und K. T. WILLIAMS[1] mit der Fructosemethode nach NIJN in der Ausführungsform nach JACKSON-MATHEWS[2a] verglichen. Die Proben aus pflanzlichem Material wurden heiß extrahiert; die Saccharose wurde mit Invertase invertiert, die reduzierenden Zucker und der Gesamtzucker wurden nach der Munson-Walker-Methode[2b] bestimmt. Die Fructosewerte wurden mit dem Glucoseoxydaseverfahren und nach der Methode von NIJN ermittelt. Die mitgeteilten Werte lassen keine wesentlichen Abweichungen der nach beiden Verfahren erhaltenen Zahlen erkennen. Sie belegen die Brauchbarkeit beider Verfahren zur Ermittlung des Glucose-Fructose-Verhältnisses.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **42**, 650—652 (1959). Western Reg. Res. Lab., Albany, Calif. (USA). — [2] Official Methods of Analysis, 8th. Edit., Assoc. Off. Agric. Chemists, Washington, D.C. **1955**, a) 29.64, 29.65; b) 29.39, 29.40.
L. ACKER

Vergleichende Untersuchungen von Methoden zur Bestimmung der Summe von Carboxyl- und Hydroxyl-Gruppen in den regenerierten Huminsäuren (die durch milde Oxydation von Steinkohle mit 1 n Salpetersäure entstehen) haben L. CZERSKI und L. CZUCHAJOWSKI[1] ausgeführt. Die vier geprüften Methoden sind: I. die Methode von R. C. SMITH und H. C. HOWARD[2] (Neutralisierung der Huminsäuren mit KOH, potentiometrische Rücktitrierung des KOH-Überschusses unter Verwendung des Elektrodensystems Kalomel-Antimon), II. das Verfahren von I. UBALDINI und G. SINIRAMED[3] (Absorption des aus der Reaktion der Huminsäuren mit dem Gemisch Calciumacetat + Calciumcarbonat freigewordenen CO_2), III. die Methode von C. R. KINNEY und P. M. KERSCHNER[4] (dreimal wiederholte Methylierung der Huminsäuren mit Dimethylsulfat und jodometrische Bestimmung der Summe der entstandenen Methoxylgruppen nach deren Überführung mit siedender Jodwasserstoffsäure in Methyljodid, das durch Behandeln mit Brom-Überschuß zuerst in BrJ und danach in HJO_3 übergeht; dieses setzt durch die KJ-Einwirkung das Jod frei, das titrimetrisch mit Thiosulfat bestimmt werden kann), IV. das Neutralisierungsverfahren[5] mit $Ba(OH)_2$ (Bestimmung des überschüssigen Bariumhydroxyds durch Rücktitrierung mit Salzsäure). Die erhaltenen Resultate zeigen, daß alle Methoden vergleichbare Werte geben, das Neutralisierungsverfahren IV aber die geringste Streuung der Ergebnisse aufweist. Die Verfahren III und IV sind sehr zeitraubend (Dauer der Bestimmung 4 Tage), die Neutralisierungsmethode I (Dauer der Bestimmung etwa 30 min) ist in dieser Hinsicht am geeignetsten. Zu den Neutralisierungsvorgängen I und IV ist die geringste Menge der zu untersuchenden Huminsäureprobe erforderlich (0,2 g gegen 1,0 g für II bzw. 5,0 g für III). — Aus den durchgeführten Versuchen geht ferner hervor, daß die aus der milden Oxydierung polnischer Steinkohlen stammenden Huminsäuren insgesamt 5 Carboxyl- und Hydroxyl-Gruppen je Molekül (bei Mol.-Gew. von etwa 1000) enthalten.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 109—118 (1960) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Berg- und Hüttenmännische Akademie, Kraków (Polen). — [2] J. Amer. chem. Soc. **57**, 512 (1935). — [3] Ann. Chim. applicata **23**, 585 (1933). — [4] Fuel **31**, 414 (1952). — [5] SYSKOV, K. J., u. T. A. KUCHARENKO: Zavodskaja Laborat. **13**, 25 (1947).
M. HŘIVNÁČ

Mit der Strukturanalyse von Schmierölen befassen sich R. W. King, M. A. Kust und S. S. Kurtz jr.[1]. Es werden 6 verschiedene Analysenmethoden (*n-d-M*, r_i-*KVGC*, Boulhouwer-Waterman, Cornelissen-Waterman, r_i-*VGC* und r_i-Dichte-Methode) auf ihre Anwendungsmöglichkeiten bei der Ermittlung des chemischen Charakters der viscosen Fraktionen von Petroleum geprüft. Im allgemeinen zeigen die ermittelten C_A-, C_N- und C_P-Werte gute Übereinstimmung mit den Daten für reine Verbindungen. Bei den Daten für nichtkondensierte aromatische Ringe ergeben sich Abweichungen, woraus sich schließen läßt, daß in den Schmierölen meist hochkondensierte Ringsysteme vorkommen.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 738—745 (1960). Sun Oil Co., Marcus Hook, Pa. (USA).
Margot Zimmermann

Die direkte Bestimmung von Spuren Gesamtsauerstoff in Erdölfraktionen gelingt I. J. Oita[1] mittels einer modifizierten Schütze-Methode[2]. Um die hierfür erforderliche größere Probenmenge verlustfrei, gefahrlos (zur Vermeidung von Explosionen ist geringe Pyrolysegeschwindigkeit nötig) und unter weitgehendem Ausschluß von Luftsauerstoff handhaben zu können, wird an Stelle des üblichen Probeschiffchens eine Quarzspirale[3] verwendet (Abb. 1). Die Spirale hat einen Durch-

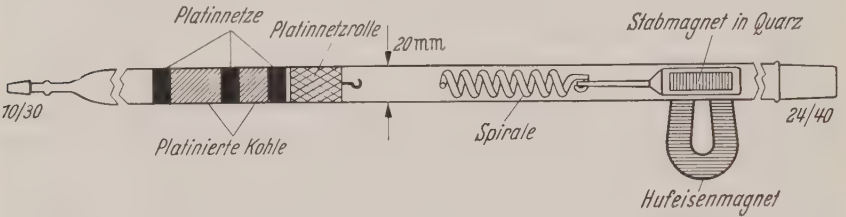

Abb. 1. Pyrolyserohr aus Quarz nach Oita

messer von etwa 15 mm und besteht aus 5—20 Windungen von 5—7 mm starkem Quarzrohr. Das Fassungsvermögen beträgt etwa 0,5—5 g Probenmenge. Es sollten mehrere Spiralen von verschiedener Größe zur Verfügung stehen. Bei jeder Umdrehung der Spirale mit Hilfe des Hufeisenmagneten tritt aus dem Spiralenende eine kleine Substanzmenge aus. Die leicht herausnehmbare Platinnetzrolle dient als Kollektor für pyrolytisch gebildeten Kohlenstoff. — Die Apparatur wird zunächst durch mehrstündiges Durchleiten von Stickstoff in beiden Richtungen (etwa 10 ml je Minute) sauerstofffrei gemacht. Um Verluste durch Verdampfen der Probe auszuschalten, wird das Pyrolyserohr dabei im Spiralenbereich mit Trockeneis gekühlt. Dann wird das Analysenmaterial ebenfalls im Stickstoffstrom langsam pyrolytisch (900° C) gespalten, das entstandene Kohlenmonoxyd mit Jodpentoxyd zu Kohlendioxyd oxydiert und dieses gravimetrisch bestimmt. Die Methode wurde mit sauerstoffhaltigen, nichtflüchtigen Verbindungen und Isooctan mit bekannten Gehalten an Cetylalkohol getestet. Die Ergebnisse sind befriedigend. Im Bereich von 100 bis 200 ppm Sauerstoff liegen die Standardabweichung und der mittlere Fehler bei etwa 10% des Sauerstoffgehalts. Die Abweichung vom Mittel bei Routinedoppelbestimmungen im Bereich < 100 ppm Sauerstoff beträgt rund $\pm$ 20%. Der im Vergleich zu früher[2] (= 7 μg) relativ hohe Blindwert von 20—50 μg Sauerstoff ist offenbar durch die insgesamt größere Apparatur bedingt.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 439—443 (1960). Standard Oil Company, Whiting, Ind. (USA). — [2] Schütze, M.: diese Z. **118**, 241 (1939/40). — Oita, I. J., u. H. S. Conway: Analyt. Chemistry **26**, 600 (1954); vgl. diese Z. **145**, 356 (1955). — [3] Oita, I. J.: U. S. Patent Nr. 2 774 588 vom Dezember 1956. E. Bankmann

Schwefel in Petroleumprodukten bestimmen E. C. SCHLUTER jr., E. P. PARRY und G. MATSUYAMA[1], indem sie die Substanz im Wasserstoffstrom erhitzen und am Ni-Katalysator bei 1200° C zu H_2S reduzieren. Der Schwefelwasserstoff wird in Natronlauge absorbiert und entweder potentiometrisch mit Quecksilber(II)-chloridlösung titriert oder bei Gehalten unter 0,1% colorimetrisch mit Methylenblau bestimmt. — *Ausführung.* Der Ni-Katalysator wird durch Reduktion von $Ni(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$ auf Quarzgranulat im Wasserstoffstrom hergestellt. Man bringt den Ofen *K* (vgl. Abb. 1) auf 1200° C, beschickt das Absorptionsgefäß *L* mit 100 ml 0,1 n Natronlauge und *E* zu $^2/_3$ mit Wasser (80 ± 20° C). (Hier wird der

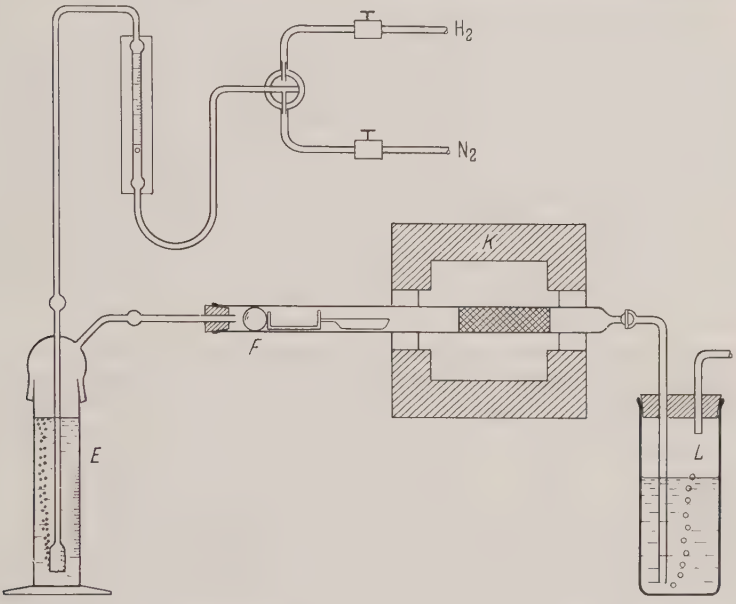

Abb. 1. Hydrierungsapparatur nach SCHLUTER jr., PARRY u. MATSUYAMA

H_2-Gasstrom mit Feuchtigkeit beladen, und dadurch werden Wassergasexplosionen im Verbrennungsrohr verhindert.) Dann spült man die Apparatur mit Wasserstoff (300 ml/min). Die Kugel *F* wird mit Hilfe eines Magneten vorwärts bewegt und schiebt das Schiffchen vor sich her. In 15 min ist die Reaktion beendet. Man leitet noch 5 min Wasserstoff durch und spült dann mit Stickstoff (50 ml/min). Das Absorptionsgefäß wird abgenommen, der Verbindungsschliff abgespült und die Lösung in der Siedehitze sofort mit 0,0200 n Quecksilber(II)-chloridlösung potentiometrisch mit einer rotierenden Silber-Amalgamelektrode (1000 U/min) und einer gesätt. Kalomelelektrode bei −0,25 V titriert. Die Lösung wird magnetisch gerührt. Bei kleinen Mengen wird die Endbestimmung colorimetrisch ausgeführt. Man verwendet die Arbeitsweise von J. K. FOGO und M. POPOWSKY[2]. Der Schwefelwasserstoff wird in 75 ml 0,1 n Natronlauge in einem 100 ml-Meßzylinder absorbiert. Bei Mengen unter 50 ppm werden 5 ml Absorptionslösung in einem 10 ml-Meßzylinder verwendet. Es können so noch 5 ppm, und bei besonders günstigen Bedingungen (keine Blindwerte) 1 ppm, bestimmt werden. Die Eichkurve wird mit verschiedenen Mengen einer verd. Benzothiophen-Lösung in Hexadecan aufgestellt, die derselben Prozedur unterzogen werden. — Bei der potentiometrischen

Endbestimmung stören Chloride, auch in größeren Konzentrationen, nur geringfügig. Bei Anwesenheit von 2000 ppm Chlorid werden um etwa 1% zu niedrige Werte gefunden. ppm-Mengen As und P stören nicht; größere Mengen werden zum Metall reduziert, gelangen feinverteilt in die Absorptionslösung und verursachen zu hohe Werte. 40% Stickstoff stören nicht. Die colorimetrische Endbestimmung von 140 ppm S ist neben 1200 ppm Cl, 450 ppm Br, 470 ppm J, 2000 ppm F, 3000 ppm N, 290 ppm P und 130 ppm As ohne Störung möglich.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 413—417 (1960). Union Oil Co., Brea, Calif. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **21**, 732 (1949); vgl. diese Z. **131**, 377 (1950).

MARGOT ZIMMERMANN

Bestimmung von Oxydationsprodukten von Kohlenwasserstoffen. W. H. CLINGMAN jr. und H. H. HAMMEN[1] bestimmen die Oxydationsprodukte, die durch Bestrahlung von Propan-2-^{14}C und Luft über Zinkoxyd entstehen, durch die umgekehrte Isotopenverdünnungsanalyse (vgl. hierzu G. A. ROPP[2] sowie C. ROSENBLUM[3]). Hierbei werden die markierten Reaktionsprodukte mit den reinen Verbindungen verdünnt und nach der Reinigung die spezifischen Aktivitäten gemessen[4]. Hierdurch werden die Trennungen leichter, die Bestimmung sehr kleiner Mengen möglich, und auch eine Substanz in komplexer Mischung ohne vorherige Gesamtauftrennung bestimmbar.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 323—325 (1960). American Oil Co., Texas City, Tex. (USA). — [2] J. chem. Educat. **34**, 60 (1957). — [3] Analyt. Chemistry **29**, 1741 (1957); vgl. diese Z. **163**, 127 (1958). — [4] SECHRIST, C. N., u. H. H. HAMMEN: Ind. Engng. Chem. **50**, 341 (1958).

E. BAYER

Zur Bestimmung des Gehaltes an aromatischen Kohlenwasserstoffen in Benzin empfiehlt W. BOGDAŃSKA[1] die Bestimmung des Lichtbrechungskoeffizienten vor und nach dem Durchlauf durch eine Silicagelsäule, in welcher die Aromaten quantitativ zurückgehalten werden. Nach den durchgeführten Versuchen eignet sich das Verfahren zur Untersuchung von Benzinen mit einem Endsiedepunkt nicht höher als 220° C, die durch Destillation von Rohöl erhalten worden sind und die nicht mehr als 1% ungesättigte Verbindungen enthalten. — *Ausführung.* Das verwendete Silicagel soll einen Aktivitätskoeffizienten a größer als 0,2 haben. Man prüft die Silicagelprobe, indem man sie im Reagensglas mit einem Gemisch von Isooctan-Toluol (1:1) versetzt und nach 30 min den Lichtbrechungsexponenten der Flüssigkeit bestimmt. Man berechnet aus der Formel $a = [v(x - x_1)]/[m\,(1 - x_1)]$. In ihr bedeuten v das Volumen des Kohlenwasserstoffgemisches in Milliliter, m die Silicagelmenge in Gramm, x die ursprünglich vorhandene Toluolmenge und x_1 den aus der Änderung des Lichtbrechungsexponenten vor und nach der Adsorption ermittelten Toluolanteil des Gemisches. — In ein Glasrohr von 600 mm Länge und 5—6 mm ⌀ füllt man 8 g des als geeignet befundenen Silicagels von 0,1—0,3 mm Korngröße ein, wobei auf dichte Füllung geachtet wird. Auf die Säule bringt man 5 ml der Probe, deren Lichtbrechungsexponent (n_{D_P}) ermittelt worden ist. Ebenso bestimmt man die Größe (n_{D_A}) von den ersten Tropfen des aus der Säule tretenden Ablaufs. Ferner mißt man, ebenfalls bei 20° C, mit einem Abbeschen Refraktometer den Brechungsexponenten (n_{D_K}) des betreffenden Aromaten. Dessen Gehalt ergibt sich in Prozenten aus der Formel $y = (n_{D_P} - n_{D_A})/(n_{D_K} - n_{D_A})$. Das Silicagel kann mit Äthanol regeneriert werden. — Das mit Schwefelsäure raffinierte Benzin zeigt die gleiche Refraktion wie das durch die Silicagelsäule geflossene Benzin, ein Beweis, daß bei der Raffination die aromatischen Kohlenwasserstoffe quantitativ entfernt werden. Die Bestimmung des Anilinpunktes ergibt nicht den wahren Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 167—171 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Naphth.-Inst. Krakau (Polen).

H. FREYTAG

Die Bestimmung von geringen Mengen Kohlenwasserstoffen in hochreinem Toluol und Benzol nehmen F. A. Fabrizio, R. W. King, C. C. Cerato und J. W. Loveland[1] gaschromatographisch vor. Es können so noch 0,01 Vol-% Verunreinigungen nachgewiesen werden. Die Methode ist damit 50mal empfindlicher als die ASTM-Methode[2] und 10mal empfindlicher als andere übliche Methoden, die auf der Bestimmung physikalischer Kennzahlen[3] oder auf Infrarotmessungen beruhen. Die Genauigkeit beträgt bei 0,06—0,4 Vol-% 0,01%. — Zur Bestimmung von *Verunreinigungen in Toluol* verwenden Verff. eine Kolonne (7,5 m langes Kupferrohr, ⌀ 0,64 cm) mit 20% 2,4,7-Trinitro-9-fluorenon auf Firebrick C 22 (30—60 mesh). Das Fluorenon wird entweder bei 200° C unter Rühren auf den erhitzten Träger gestreut oder als Lösung in gleichen Teilen Benzol und Aceton aufgetragen. Vor Beginn der Analyse wird die Kolonne 30 min auf 190° C erhitzt, damit das Fluorenon schmilzt, und dann auf 160° C abgekühlt. Man gibt 0,030 ml Probe auf und läßt Helium mit einer Geschwindigkeit von 85 ml/min durchströmen. Verff. benutzen ein Perkin-Elmer-Fraktometer 154 B und einen Speedomax G-5 mV-Schreiber. — Für *Benzolproben* ist diese Säule nicht sehr geeignet. Deshalb verwenden Verff. eine 3 m lange Kolonne, die zur Hälfte mit 40% gesätt. Lösung von Pikrinsäure in Di-n-butylphthalat auf Firebrick und in der 2. Hälfte mit 15% Di-n-decylphthalat auf Firebrick gefüllt ist. Die Trennung wird bei 120° C und einem Gasstrom von 165 ml/min vorgenommen. Es werden nur 0,020 ml Probe aufgegeben. — Die gesätt. Verunreinigungen wurden im Falle des Benzols identifiziert. Diese Verbindungen, die vor dem Benzol aus der Kolonne austreten, wurden an einer 15 m-Säule mit Squalan auf Pelletex Carbonschwarz weiter aufgetrennt und als *n-Pentan* (Spuren), *Cyclopentan*, *Methylcyclopentan* und *Cyclohexan* erkannt.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 2060—2063 (1959). Sun Oil Co., Marcus Hook, Pa. (USA). — [2] ASTM Standards on Benzene, Toluene, Xylene and Solvent Naphtha, D 851-47 (1952). — [3] Wood, J. C. S., C. C. Martin u. M. R. Lipkin: Analyt. Chemistry **30**, 1530 (1958); vgl. diese Z. **168**, 217 (1959). Margot Zimmermann

Die Bestimmung von Sulfonat- und anderem Schwefel in Sulfitablaugen beschreiben F. R. Foley und L. H. Johnson[1]. Zunächst wird der nicht als Sulfonat gebundene Schwefel mit alkalischer Jodlösung zu Sulfat oxydiert, das als Bariumsulfat bestimmt wird. Dann wird mit Salpetersäure-Perchlorsäure die organische Substanz zersetzt und das entstehende Sulfat als Bariumsulfat ermittelt. Die Summe von Sulfonat- und Nichtsulfonatschwefel ergibt den Gesamtschwefel. — *Ausführung.* 0,3—0,5 g Sulfitablaugen-Rückstand in genau 5 ml Lösung werden mit 5 ml 10%iger Natronlauge 1 Std bei Raumtemperatur stehengelassen. Dann gibt man 5 ml 1 n Jodjodnatriumlösung zu und läßt weitere 30 min stehen. Man verdünnt auf 200 ml, stellt mit 6 n Salzsäure auf p_H 2 ein, erhitzt auf 95° C und gibt in der Hitze 50 ml 1%ige Bariumchloridlösung unter Rühren zu. Man rührt noch 2 min weiter und beläßt dann 2 Std auf dem Dampfbad. Es wird durch ein Whatman-Filter Nr. 42 filtriert, mit kaltem Wasser gewaschen, verascht und gewogen. Die Waschflüssigkeit gibt man zum Filtrat, dampft auf 20 ml ein, gibt 10 ml konz. Salpetersäure und 10 ml 70%ige Perchlorsäure zu, bedeckt mit einem Uhrglas und erhitzt zum Rauchen und noch 5 min weiter. Nach dem Abkühlen wird mit 5 ml konz. Salzsäure versetzt und wiederum zum Rauchen erhitzt. Man kühlt ab, verdünnt auf 200 ml, stellt mit Natronlauge auf p_H 2 ein und fällt das Bariumsulfat aus.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 850—852 (1960). Puget Sound Pulp & Timber Co., Bellingham, Wash. (USA). Margot Zimmermann

Über eine polarographische Kupferbestimmung in Porzellanerden, welche als *Füllstoffe bei der Gummiherstellung* verwendet werden, berichten A. S. Ghag, A. G. Desai, K. V. Modak und M. B. Kabadi[1]. Man extrahiert 1 g der Erde mit

14 g Ammoniak (D 0,88), setzt zum Filtrat 15 g NH_4Cl und 10 ml 0,125%ige Gelatinelösung zu, verdünnt auf 250 ml und beginnt die polarographische Bestimmung. Die Verff. haben Kupfergehalte zwischen 0,03 und 0,17 g je 100 g Porzellanerde gefunden.

[1] Sci. and Cult. **25**, 686—687 (1960). Dpt. Physical Chemistry, Inst. Sci., Mayo Road Bombay-1 (Indien). KLAUS BRODERSEN

Den Nachweis von Beschleunigern und Antioxydantien in Kautschukansätzen führen A. POPOFF und V. GĂDEVA[1] mit Hilfe der Fällungschromatographie durch. Untersucht wurden als Fällungsmittel (jeweils auf Al_2O_3 als Trägersubstanz) $Bi(NO_3)_3$, $CoCl_2$, $NiCl_2$ und $CuSO_4$. Verff. empfehlen eine Säule mit folgender Füllung: 3 cm Al_2O_3 reinst, 3 cm $Al_2O_3/CoCl_2$, 3 cm $Al_2O_3/Bi(NO_3)_3$. Die verschiedenen Substanzen werden auf Grund der auftretenden charakteristisch gefärbten Ionen und Ringe nachgewiesen. Untersucht wurden: Kaptax, Thiuram, Diphenylguadinin und Vulkazit P extra N. Sind nur geringe Mengen Diphenylguanidin vorhanden, empfehlen Verff. die Verwendung einer Säule mit $Al_2O_3/CoCl_2$ als obere Schicht.

[1] Dokl. bolgar. Akad. Nauk **12**, 419—422 (1959) [Bulgarisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Chem. Inst. Akad. Wiss. Bulgarien. H. WUNDERLICH

Zur Analyse von Azobutyronitril (Porofor N), das zur Herstellung poröser Kunststoffe verwendet wird, eignet sich nach Feststellungen von Z. ŁADA[1] die Bestimmung des beim thermischen Zerfall entwickelten Stickstoffs. Die Zersetzung der Substanz (in Tetramethylbernsteinsäuredinitril und Stickstoff) erfolgt bereits bei 98° C. Man wägt etwa 0,3 g der zu untersuchenden Probe in einen 100 ml-Destillierkolben ein, der mit einem Nitrometer verbunden ist, erhitzt im Glycerinbad auf 98° C bis zum Aufhören der Gasentwicklung und noch einige Minuten länger, liest die abgegebene Stickstoffmenge am Nitrometer ab und reduziert das Gasvolumen wie üblich auf Normalbedingungen. Eine Bestimmung dauert 90 min und ist verläßlicher als die Halbmikromethode nach DUMAS, da eine bessere Durchschnittsprobenahme möglich ist und die zu rasche Zersetzung der nur geringen Einwaage vermieden wird. Die Analysengenauigkeit ist für technische Zwecke ausreichend. — Der Verf. empfiehlt die Methode fernerhin für alle Substanzen, die unterhalb 150° C gasförmige, bei Raumtemperatur nicht kondensierbare Zersetzungsprodukte liefern.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 375—378 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. f. allg. Chem. Warschau (Polen). H. FREYTAG

Die Bestimmung des löslichen Eisens in mit Titandioxyd nichtglänzend gemachten Acrylfasern kann nach M. E. GIBSON jr., D. A. HOES, J. T. CHESNUTT und R. H. HEIDNER[1] mit Hilfe der *Reflektionsspektrophotometrie* durchgeführt werden. Schon R. L. MAUTE, M. L. OWENS jr. und J. L. SLATE[2] haben bei glänzenden Fasern gezeigt, daß es unnötig ist, das Material zu veraschen, wenn man das Eisen bestimmen will. Das Eisen kann in Dimethylformamidlösung direkt auf der Faser reduziert und in den Farbkomplex mit 1,10-Phenanthrolin übergeführt werden. Die Absorption dieses Komplexes wird bei 510 nm gemessen. Da aber die Lösung bei den mit Titandioxyd behandelten Fasern trübe und undurchsichtig ist, kann hier nur die Reflektions-Spektrophotometrie angewendet werden. Es werden gute Ergebnisse erzielt. Die Eichkurve ist bis zu 10 ppm Fe gerade. Die Genauigkeit beträgt $\pm 5—10\%$ relativ. — *Ausführung.* Man wägt 2 mal je 5 g trockene Fasern in Enghalsflaschen ein, versetzt mit 60 ml Dimethylformamid (Du Pont, Techn. Grade) und schüttelt 1 Std bei Zimmertemperatur. Dann setzt

man 5 ml Hydroxylaminhydrochloridlösung (8 g in 100 ml Dimethylformamid) zu und schüttelt weitere 15 min. In eine der Flaschen werden jetzt 5 ml Reagenslösung (0,40 g o-Phenanthrolin in 100 ml Dimethylformamid) gegeben, während die andere als Blindprobe mit 5 ml Dimethylformamid versetzt wird. Die Flaschen werden nochmals 30 min geschüttelt. Dann wird in 10 mm-Zellen die Lichtreflektion bei 510 und 610 nm gegen einen Magnesiumoxyd-Vergleichsstandard gemessen. Die Farblösungen sind 24—48 Std stabil. Der Eisengehalt der Reagentien muß berücksichtigt werden (etwa 0,2 ppm bei den angegebenen Reagensmengen). Zur Berechnung subtrahiert man die Absorption bei 610 nm von der bei 510 nm und zieht von dem Analysenwert den Blindwert ab. Die Eichkurve stellt man mit etwa eisenfreier Faser unter Zugabe bekannter Mengen Eisensulfatlösung in Dimethylformamid auf.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 639—642 (1960). Res. Center, The Chemistry Corp., Decatur, Ala. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **27**, 1614 (1955); vgl. diese Z. **153**, 72 (1956). MARGOT ZIMMERMANN

Organische Lacke und Überzüge lassen sich nach H. DANNENBERG, J. W. FORBES und A. C. JONES[1] auf metallischen Unterlagen IR-spektroskopisch nach der Reflexionsmethode identifizieren. Der einfallende Strahl geht durch den Überzug hindurch, wird an der Oberfläche des Metalls reflektiert und kommt nach nochmaligem Durchgang in den Empfänger. Diese Methode hat gegenüber der üblichen Anwendung auf Natriumchloridplatten, wo die Durchlässigkeit gemessen wird, den Vorteil, daß Metalle gegen chemische Einflüsse, besonders Wasser, viel unempfindlicher sind als Natriumchlorid. Allerdings erlauben die schwer erfaßbaren Effekte der Reflexion an der Oberfläche und im Innern der Folie zunächst nur qualitative und halbquantitative Aussagen. Der Reflexionszusatz kann leicht in jedes handelsübliche IR-Spektralphotometer eingebaut werden (Abb. im Original). Als *Metallunterlagen* können *verzinntes Eisen, Kupfer, Messing* und *Stahl* verwendet werden. Die Schicht soll wegen des doppelten Durchganges der Strahlung durch die Folie etwa halb so dick sein wie bei den üblichen Durchlässigkeitsmessungen von Folien. Für quantitative Messungen schlagen Verff. eine Antireflexionsplatte aus Natriumchlorid vor, die auf der Folie durch Federschrauben befestigt wird. Als Beispiel sind die IR-Spektren eines Lackes von 1—15 μ nach der Reflexionsmethode und nach der üblichen Transmissionsmethode angegeben; sie sind völlig identisch.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 365—370 (1960). Shell Development Co., Emeryville, Calif. (USA). H. SPECKER

Die Isomerenbestimmung in technischem Trikresylphosphat führt M. N. OBOTOVA[1] mit Hilfe der Verteilungschromatographie[2] nach vorhergehender Verseifung (mit 10%iger Natriummethylatlösung) durch: 2 g Trikresylphosphat werden mit 50 ml 10%iger Natriummethylatlösung 3 Std am Rückflußkühler erhitzt. Das erkaltete Hydrolysat wird mit 25 ml Wasser versetzt und 3mal mit je 20 ml Äther extrahiert. Die Extrakte werden eingeengt, der Rückstand wird mit 50%iger Schwefelsäure neutralisiert und mit Äther extrahiert. Die Extrakte werden auf dem Wasserbad eingeengt und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Von dem so erhaltenen Gemisch werden etwa 0,5 g in 250 ml Cyclohexan gelöst, und 20 ml dieser Lösung werden dann mit Cyclohexan auf 50 ml aufgefüllt. Hiervon werden 5 ml auf die Kolonne (siehe unten) gegeben und mit Cyclohexan (130 ml/Std) eluiert. Das Eluat wird in 5 ml-Fraktionen aufgefangen und der Gehalt an Kresol durch Reaktion mit diazotiertem p-Dinitroanilin bestimmt: 5 ml des Eluats werden mit 3 ml 0,1 n Sodalösung 5 min geschüttelt und mit 6 Tr. diazotiertem p-Nitroanilin versetzt. Dann wird die Lösung nochmals geschüttelt und an lichtgeschützter Stelle 1 Std aufbewahrt. Man bestimmt den Gehalt an Kresol durch Vergleich mit

Farbskalen, die man sich durch Einwaage der Kresolisomeren bzw. Phenol hergestellt hat. Genauigkeit ± 1,5%. — *Herstellung der Trennsäule.* Silicagel wird gemahlen und durch Metallsieb 1,25 und Gazesieb 30 gesiebt. Der Rückstand auf dem Gazesieb (ca. 80 g) wird 2 Std auf 300° C erhitzt und 1 Tag unter Wasser aufbewahrt. Dann saugt man ab und versetzt den Rückstand sofort mit 150 ml Cyclohexan. Das Gemenge wird in die Säule gefüllt und mit Cyclohexan überschichtet.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 1184—1186 (1959) [Russisch]. — [2] Franc, J.: Collect. czechoslov. chem. Commun. **20**, 298 (1955); vgl. diese Z. **148**, 447 (1955/56).

H. Wunderlich

Die Bestimmung von verdaulichen Kohlenhydraten in Geflügelfutter nach W. Bolton[1] geht von folgender Regressionsgleichung aus, die bei der Auswertung der Ergebnisse von Fütterungsversuchen gewonnen wurde: Verdauliches Kohlenhydrat = verfügbares (available) Kohlenhydrat + 4,9 (bei Küken + 2,5). Diese Beziehung gilt nicht für mit Fetten angereicherte Futtermittel. Unter verfügbaren Kohlenhydraten wird die Summe von Zucker + Dextrin + Stärke verstanden, die nach kombinierter enzymatischer und hydrolytischer Spaltung ermittelt wird. — *Arbeitsvorschrift.* 1 g des Materials wird in einen 100 ml-Kolben eingewogen, mit wenigen Tropfen Äthanol befeuchtet und nach Suspendierung in 20 ml Wasser zur Verkleisterung der Stärke erhitzt. Nach Abkühlen versetzt man mit 0,5 ml 5%iger Essigsäure und 0,1—0,2 g Takadiastase, mischt gut durch und läßt nach Zugabe von 0,5 ml Toluol verschlossen bei 37° C über Nacht stehen. Dann erhitzt man zum Sieden, filtriert und wäscht zweimal mit heißem Wasser. Das Filtrat füllt man zu 190 ml auf und klärt durch Zugabe von 5 ml 5%iger Zinksulfatlösung und 5 ml 3,67%iger Kaliumhexacyanoferrat(II)-lösung. Nach Filtrieren säuert man 100 ml des Filtrats mit 6 ml 72%iger (w/v) Schwefelsäure an und erhitzt im siedenden Wasserbad 2 Std lang. Nach Neutralisation mit etwa 14 ml 40%iger Natronlauge notiert man das erreichte Volumen und bestimmt die Menge an Glucose durch Titration mit 1%iger Fehlingscher Lösung unter Verwendung von Methylenblau als Indicator oder mittels anderer bewährter Verfahren. Das Ergebnis, multipliziert mit 0,91, ergibt die Menge an verfügbaren Kohlenhydraten.

[1] Analyst **85**, 189—192 (1960). Poultry Res. Centre, Edinburgh (England).

L. Acker

Zur flammenphotometrischen Calciumbestimmung in Viehfutter modifiziert M. Heckman[1] das Verfahren von G. Gettkandt[2], bei dem das störende Phosphat mit Eisen(III) und Hexamethylentetramin abgeschieden wird. — *Arbeitsvorschrift.* 2 g des Futters werden in einer glasierten Porzellanschale während 4 Std bei 600° C oder länger bei 550° C verascht. Die Asche wird durch Kochen in 10 ml 3 n Salzsäure gelöst. Nach dem Abkühlen wird auf 100 ml aufgefüllt. Ein 5—10 mg Calcium enthaltender aliquoter Teil wird in einem 100 ml-Meßkolben mit Wasser auf 50 ml verdünnt, mit 1 ml 5%iger Eisen(III)-chloridlösung versetzt und zum Sieden erhitzt. Nun wird ein Volumen 10%ige Hexamethylentetraminlösung zugegeben, das der Hälfte des aliquoten Teils entspricht. Nach 2 min Sieden wird abgekühlt, aufgefüllt, zentrifugiert und bei 554 nm unter Anwendung eines Didymfilters flammenphotometriert. Es ist nicht notwendig, eine Eichkurve aufzunehmen, da die Emission direkt dem Calciumgehalt entspricht.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **43**, 337—340 (1960). Ralston Purina Co., St. Louis, Mo. (USA). — [2] Gettkandt, G.: Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **74**, 135 (1956); vgl. diese Z. **161**, 209 (1958).

R. Ellmer

Für die Untersuchung von technischem (Bis-β-chloräthyl)-formaldehydacetal $[CH_2(OCH_2 \cdot CH_2Cl)_2]$ (einem Zwischenprodukt der Synthese von Thiocol) empfehlen K. Hetnarska und S. Piotrowski[1] ein indirektes Verfahren, mit dem die zwei

Hauptbestandteile der technischen Produkte (Acetal und Äthylenchlorydrin) erfaßt werden. Das Verfahren beruht einerseits auf der Bestimmung des gesamten Chlorgehalts der zu untersuchenden Probe nach Hydrolyse mit metallischem Natrium in Äthanollösung, andererseits auf der Bestimmung des dem Äthylenchlorhydrin entsprechenden Chlorgehaltes nach Hydrolyse des wäßrigen Extrakts der zu analysierenden Probe mittels verdünnter wäßriger Kalilauge. Aus der Differenz beider Bestimmungen wird der Gehalt der Probe an Acetal berechnet. Da bei der Extraktion der Probe mit Wasser für die Äthylenchlorhydrinbestimmung auch ein gewisser Teil des Acetals in die wäßrige Phase übergeht und sein Chlor dort durch die folgende Hydrolyse freigesetzt und bestimmt wird, müssen die gefundenen Prozente Chlor vor der Berechnung von Äthylenchlorhydrin um einen experimentell gefundenen Wert (— 0,70%) vermindert werden. Das von freier Salzsäure in den technischen Produkten stammende Chlor wird bei der Äthylenchlorhydrinbestimmung auf die Weise berücksichtigt, daß der wäßrige Extrakt vor und nach der KOH-Hydrolyse titrimetrisch auf die Cl^--Ionen untersucht wird. Die Chlortitrationen werden in allen Fällen mit 0,1 n $AgNO_3$-Maßlösung nach Mohr vorgenommen. — *Ausführung.* a) Zur Gesamtchlorbestimmung werden etwa 0,2 g der zu analysierenden Acetalprobe im 300 ml-Schliffkolben mit einigen Millilitern Äthanol und 4 g kleingeschnittenem Natriummetall versetzt. Hierauf läßt man durch den aufgesetzten Rückflußkühler 50 ml Äthanol portionsweise in den Kolben fließen, erwärmt nach Auflösung des Natriums 1 Std auf dem Wasserbad, neutralisiert nach dem Abkühlen mit verdünnter Salpetersäure (1+3) gegen Phenolphthalein und titriert dann die Cl^--Ionen. — b) Zur Bestimmung des Äthylenchlorhydrins ergänzt man die Einwaage der Acetalprobe (etwa 10 g) in einem 250 ml-Meßkolben mit Wasser bis zur Marke und schüttelt 3 min lang. Nach 30 min Stehen gießt man die obere wäßrige Phase in einen Scheidetrichter und läßt dort die Acetalreste absetzen. 25 ml der vollständig klaren Lösung werden zur Bestimmung des HCl-Chlors mit verd. Salpetersäure wie oben neutralisiert und mit 0,1 n $AgNO_3$-Lösung titriert. Zur Bestimmung des aus dem Äthylenchlorhydrin freigesetzten Chlorions versetzt man weitere 25 ml Probe mit 50 ml 1%iger wäßriger KOH-Lösung und kocht 1 Std am Rückflußkühler. Nach dem Abkühlen wird wie oben neutralisiert und titriert. Die absoluten Bestimmungsfehler des Acetalgehaltes betragen $\pm$ 0,4%.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 909—913 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. f. organ. Industrie, Warszawa (Polen). M. Hřivnáč

Zur Reinheitsprüfung von Insektenvertilgungsmitteln verwendet T. Oba[1] die *Infrarotspektroskopie.* Der Verf. identifiziert das Treibmittel und den Wirkstoff des Aerosoles getrennt voneinander mit Hilfe der für diese Verbindungen charakteristischen IR-Spektren. Das Treibmittel (Methylchlorid, Freon-11, Freon-12, Propan, n-Butan oder iso-Butan) wird in einer 10 cm langen Glasküvette spektrophotometriert, während der Wirkstoff (Allethrin, Pyrethrin, Lethane-384, MGK-264, Piperonylbutoxyd oder -sulfoxyd) in einer Schichtdicke von 0,03 mm, zwischen zwei Kochsalzscheiben gebracht, untersucht wird.

[1] Jap. Analyst **9**, 348—351 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Nat. Hyg. Lab. (Japan). Klaus Brodersen

Die Bestimmung von elementarem Schwefel in Pesticiden gründen H. Beckman und J. F. Fudge[1] auf die Tatsache, daß nahezu alle Pesticide in Aceton löslich sind. — *Arbeitsvorschrift.* Ein mittelporöser Glasfiltertiegel wird 2—3mal mit Schwefelkohlenstoff unter Saugen ausgewaschen, 1 Std bei 100° C getrocknet und gewogen. Dann werden 2 g der Probe in den Tiegel gegeben und unter Saugen 2 mal mit 15 ml schwefelgesättigtem Aceton ausgewaschen, wobei jedesmal vor dem Absaugen mit einem Glasstab gründlich im Tiegel gerührt wird. Anschließend wird

ohne Rühren 3mal mit 10 ml schwefelgesättigtem Aceton gewaschen. Es wird 2 min Luft durch den Tiegel gesaugt, dann wird er 1 Std bei 100° C getrocknet und gewogen. Hierauf wird der Rückstand im Tiegel wie oben mit Schwefelkohlenstoff gewaschen und der Tiegel getrocknet und gewogen. Der Schwefelgehalt ergibt sich aus der Differenz der beiden Wägungen.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **43**, 372—374 (1960). Agric. Exp. Stat., College Station, Tex. (USA). R. Ellmer

DDT in Bestäubungsmitteln bestimmt A. B. Heagy[1] infrarotspektrometrisch. Gehalte von 5—10% DDT können auf 0,018% genau bestimmt werden. — *Ausführung.* Eine Probe mit etwa 0,25 g DDT wird in einem 50 ml-Meßkolben mit genau 25 ml Schwefelkohlenstoff und etwas wasserfreiem Natriumsulfat versetzt. Unter gelegentlichem Umschütteln läßt man 30 min stehen. Man zentrifugiert, überführt in die NaCl-Zelle und vermißt mit dem Perkin Elmer-Spektrometer, Modell 20, in 0,5 mm-Zellen ohne Kompensation von 8,5—10,5 μ. Die Bande bei 9,83 μ wird, bezogen auf eine Grundlinie zwischen 9,4 und 10,2 μ, vermessen und dient zur Berechnung des DDT-Gehaltes. Eine Standardprobe mit 0,250 g technischem DDT wird genauso behandelt.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **43**, 342—343 (1960). College Park, Md. (USA). Margot Zimmermann

Zur Analyse von technischer 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (D) (einem Herbicid), die als Hauptverunreinigung Monochloroxyessigsäure (M) oder Trichlorphenoxyessigsäure (T) enthält, schlagen S. Pertascu, E. Grou und G. Ballif[1] ein indirektes Verfahren vor. Sie bestimmen die Gesamtacidität und den Chlorgehalt der Probe und können daraus nach den bekannten Rechenverfahren der indirekten Analyse die Zusammensetzung der binären Gemische M + D oder D + T berechnen. (Ternäre Gemische M + D + T kommen nach Meinung der Verff. praktisch nicht vor.) Die mittlere Standardabweichung der Analysenergebnisse beträgt etwa 1,7%. Wenn der Gehalt des Gemisches an einem der zu bestimmenden Bestandteile weniger als 6% beträgt, versagt das Verfahren. Die Analysenergebnisse stimmen mit den Resultaten des chromatographischen Verfahrens von S. W. Stroud[2] (das von den Verff. etwas abgeändert wurde) befriedigend überein. — *Ausführung.* Die *Bestimmung der Gesamtacidität* erfolgt durch Titration mit 0,1 n oder 0,05 n NaOH-Lösung mit potentiometrischer oder visueller Endpunktbestimmung. Als Indicator dient im letzten Fall am besten ein Gemisch gleicher Volumina 0,2%iger Lösungen von Bromkresolgrün und Bromthymolblau. Zur *Chlorbestimmung* wird das organisch gebundene Chlor mit Hydrazinhydrat in Gegenwart von Palladium als Katalysator[3] in Chlorion übergeführt, das dann mit Silbernitratlösung potentiometrisch titriert wird (Elektroden Silber-Kalomel).

[1] Studii Cercetari Chim. (Bucureşti) **7**, 549—568 (1959) [Rumänisch]. (Mit russ. u. franz. Zus.fass.) Forsch.-Inst. f. Landwirtsch., Bukarest (Rumänien). — [2] Analyst **77**, 63 (1952); vgl. diese Z. **138**, 461 (1953). — [3] Meyer, H.: Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, 6. Aufl., S. 179. Springer-Verlag, Wien 1938. A. Kurtenacker

Zur Bestimmung von Äthyl-N,N-di-n-propylthiocarbaminat (EPTC) in Früchten und Boden beschreiben G. H. Batchelder und G. G. Patchett[1] eine *spektralphotometrische* Methode, die im Bereich von 0,1—6 ppm auf ± 3% genaue Werte ergibt. Man extrahiert das EPTC mit Hexan oder isoliert es durch Wasserdampfdestillation aus dem Probematerial. Anschließend wird 20 min lang bei 85° C mit Schwefelsäure zum Di-n-propylamin hydrolysiert, der Kupfer(II)-dithiocarbaminatkomplex hergestellt, und bei 440 nm photometriert. Die Arbeitsweise ist im Original ausführlich beschrieben.

Die vorstehende Hexanextraktionsmethode von EPTC haben W. H. Gutenmann und D. J. Lisk[2] *für Kartoffeln verbessert.* Man behandelt dabei die Probe zunächst mit Isopropanol und „Skellysolve B" (n-Hexan), filtriert, extrahiert die isopropanolische Phase mit n-Hexan, dampft die Extrakte ein und bestimmt das EPTC. Durch diese Verbesserung wird erreicht, daß sich keine stabilen Emulsionen bilden und die Phasentrennung schneller eintritt.

[1] J. agric. Food Chem. 8, 214—216 (1960). Stauffer Chem. Co., Richmond, Calif. (USA). — [2] J. agric. Food Chem. 8, 216—217 (1960). Cornell Univ., Ithaca, N. Y., (USA). Klaus Brodersen

Zur chromatographischen Analyse von Küpenfarbstoff-Gemischen benutzen K. Janicka und F. Kacprzak[1] eine mit Baumwollgarn gefüllte Säule (Länge 1 m, Durchmesser 1 cm), die mit einem thermostatierten Wassermantel versehen ist. Der zu untersuchende Farbstoff wird auf die Säule in reduzierter Form aufgebracht, wozu zwei Arbeitsweisen je nach der Natur der Farbstoffe angegeben werden. Von pastenförmigen Farbstoffen reduziert man die Einwaage von 0,2—0,3 g auf der Säule mit Hilfe einer Dithionitlösung und chromatographiert dann mit einer „Blindküpe" (Lösung von 3 g $Na_2S_2O_4 \cdot 2\,H_2O$ + 10 ml 30%iger Natronlauge in 200 ml Wasser) als mobiler Phase. Bei pulverförmigen Farbstoffen werden 0,5 g der Probe vorher in einer Porzellanschale geküpt, mit dieser Lösung wird eine entsprechende Menge von Baumwollgarn auf die übliche Art ausgefärbt, das Garn wird danach in die vorbereitete frische Säule von oben gefüllt (das gefärbte Garn soll dort eine Schicht von etwa 10 cm Höhe bilden), und das Chromatogramm wird auf die bereits beschriebene Weise entwickelt. Zur Verbesserung der Geschwindigkeit und der Schärfe der Auftrennung, besonders von komplizierteren Farbstoffgemischen, empfehlen die Verff., die Blindküpe mit nichtionogenen Mitteln, wie z. B. Peregal, Solidegal bzw. Hostapal zu vermischen und geben zugleich die Höchstzugaben dieser Mittel per Einheitsvolumen der Blindküpe an (im Durchschnitt 0,5—2,0 ml/l). — Mit Hilfe dieses Verfahrens haben die Verff. Analysen von zahlreichen (meist binären) Farbstoffgemischen mit Erfolg durchgeführt, deren Resultate im Original zusammenfassend tabelliert sind. Die Auftrennung von Farbstoffgemischen, die sich aus 4 bis 5 Komponenten zusammensetzen, gelingt in der Regel nicht zuverlässig. Man kann sich dann so helfen, daß man den Teil der Säule mit den sich gegenseitig überdeckenden Farbschichten ausschneidet und nach Aufbringen dieser Garnschicht auf eine andere frische Garnsäule erneut unter identischen Bedingungen chromatographiert. Die gegenseitig abgetrennten Farbkomponenten des zu untersuchenden Farbstoffs werden auf Grund charakteristischer Reaktionen, der Fluorescenz usw., identifiziert.

[1] Chem. analit. (Warszawa) 4, 915—923 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. f. organ. Industrie, Łódź (Polen). M. Hřivnáč

Mit den Methoden der Waschmittelprüfung befaßt sich G. Weder[1] in einem Übersichtsartikel. Für Waschmittelanalysen gibt er eine zusammenfassende Darstellung der bei der EMPA-C zur Anwendung kommenden Analysenverfahren. Die physikalische (Form, Konsistenz, Farbe, Geruch, Gewicht) und chemische Analyse (sowohl qualitativ als auch quantitativ) wird durch eine Gebrauchsprüfung ergänzt. Dabei werden z. B. Säure- und Alkalibeständigkeit, Oberflächenspannung, Netzvermögen, Schaumvermögen u. a. und vor allem die Waschkraft bestimmt. Die Waschkraftbestimmung kann nur als Probewaschung an künstlich angeschmutzten Textilien durchgeführt werden.

[1] Chimia (Aarau) **14**, 69—73 (1960). Abt. III, Techn. Fette und Öle der Leder-, Textil- und Seifenindustrie, EMPA-C, St. Gallen (Schweiz).

Margot Zimmermann

Konduktometrische Bestimmung oberflächenaktiver Stoffe. Wie H. Niewiadomski, W. Zwierzykowski und M. Płoszynski[1] kurz mitteilen, können Alkylarylsulfonate (Cetylbenzolsulfonat, Nekal BX), Alkylsulfonate (Melavin B) sowie Alkylsulfate (Pelepon G) mit p-Toluidinhydrochloridlösung konduktometrisch titriert werden. Als Endpunkt der Titration wird das meist sehr scharf ausgebildete Leitfähigkeitsminimum auf der Titrationskurve angesehen. Bei Einwaagen von 1—4 g der zu untersuchenden Stoffe, Lösen in 50 ml Wasser und Titrieren mit 1 n Maßlösung sind die Ergebnisse gut reproduzierbar. Da keine einfache stöchiometrische Beziehung zwischen den Reaktionsteilnehmern besteht und der Verbrauch an Maßlösung überdies von Stoff zu Stoff sehr verschieden ist, muß der Faktor der 1 n Toluidinhydrochloridlösung jeweils empirisch gegen die reine zu untersuchende Substanz festgestellt werden.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 995—997 (1959) [Polnisch]. Polytechnik Gdańsk (Polen). A. Kurtenacker

Die spektralanalytische Bestimmung von Spuren anorganischer Beimengungen in organischen Verbindungen ist Gegenstand der Untersuchungen von Š. I. Pejzulaev, L. K. Popova und R. L. Sljusareva[1]. Die organische Substanz (Einwaage 1—50 g) wird durch Abdampfen oder Zerstören mit Säure in Anwesenheit von 315 mg Strontiumsulfat[2] entfernt. Das verbliebene Konzentrat (etwa 300mal angereichert) wird spektralanalytisch untersucht, so daß 22 Elemente gleichzeitig bestimmt werden können. Der relative Fehler beträgt im Mittel $\pm$ 15—20%.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 552—553 (1960) [Russisch]. — [2] Pejzulaev, Š. I., u. A. G. Karabaš: Zavodskaja Laborat. **24**, 723 (1958). O. Gautsch

Über die polarographische Bestimmung der Glyoxylsäure in Lösungen ihrer industriellen Herstellung berichten V. D. Bezuglij, V. N. Dmitrieva, T. S. Tarasjuk, V. P. Poljakov und N. A. Izmailov[1]. In den Lösungen liegt die Glyoxylsäure neben Oxalsäure und Schwefelsäure vor. Das Halbstufenpotential der Glyoxylsäure ist p_H-abhängig. Man kann größere Konzentrationen der Säure bei p_H 4—6, kleinere Konzentrationen bei p_H 11,5—12,5 polarographisch bestimmen. In beiden Fällen ist die Stufenhöhe proportional der Konzentration der Glyoxylsäure. Anwesende Oxalsäure beeinträchtigt die Bestimmung nicht, ebensowenig wird die Bestimmung der Oxalsäure in 1 n $MgCl_2$-Lösung als Grundelektrolyt durch Glyoxylsäure gestört. In Mischungen der beiden Säuren im Verhältnis 4:1 bis 1:4 (Konzentrationen 0,02—0,08 gÄquiv./l) ergeben sich für jeden der Bestandteile Bestimmungsfehler zwischen 0,6 und 7%. — *Ausführung.* Man neutralisiert 10 ml der zu untersuchenden Lösung in einem 100 ml-Meßkolben mit 0,3 n Tetraäthylammoniumhydroxydlösung bis zur Rosafärbung von Phenolphthalein und ergänzt mit Wasser bis zur Marke. Zur Bestimmung der Oxalsäure mischt man einen aliquoten Teil der Lösung mit dem gleichen Volumen 1 n $MgCl_2$-Lösung, entlüftet mit Wasserstoff und polarographiert ($E_{1/2} = -1{,}8$ bis $-1{,}9$ V, gemessen gegen die gesätt. Kalomelelektrode). Zur Bestimmung der Glyoxylsäure versetzt man einen anderen aliquoten Teil der neutralisierten Lösung mit Puffer p_H 12 im Volumenverhältnis 1:9 (bei Vorwiegen der Glyoxylsäure) oder im Verhältnis 1:4 (bei Vorwiegen der Oxalsäure), leitet Wasserstoff durch die Lösung und polarographiert ($E_{1/2} = -1{,}23$ V). Ausgewertet wird an Hand der Eichkurven, die nach der Zusatzmethode gewonnen werden.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 231—233 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Univ. u. Werk. f. zahnärztliches Material, Charkov. O. Gautsch